

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. C. CHÉNEVEAU,

Ancien Préparateur à la Faculté des Sciences,
Chef de Travaux pratiques à l'École de Physique
et de Chimie industrielles.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES SOLUTIONS ET DES CORPS DISSOUS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *15 Mars* ~~Mai~~ 1907, devant la Commission d'Examen.

MM. BOUTY,
HALLER,
SAGNAC,

Président.

} *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1907



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 542

N° D'ORDRE :

1266.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. C. CHÉNEVEAU,

Ancien Préparateur à la Faculté des Sciences,
Chef de Travaux pratiques à l'École de Physique
et de Chimie industrielles.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES SOLUTIONS ET DES CORPS DISSOUS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *1^{er} juin* **Mai 1907**, devant la Commission d'Examen.



MM. BOUTY,
HALLER,
SAGNAC,

Président.

Examineurs.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1907

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL.....	Mécanique rationnelle.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX, Professeur.	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires.	L. TROOST.	
	CH. WOLF.	
	RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	G. BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	KÖNIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie physique.
Professeurs.....	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	PELLAT.....	Physique.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	P. JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie physique.
	PAINLEVÉ.....	Mathématiques générales.
	HAUG.....	Géologie.
	TANNERY.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	RAFFY.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	N.....	Chimie biologique.
	N.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	N.....	Physique.
	N.....	Chimie.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	HADAMARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
Professeurs adjoints....	MICHEL.....	Minéralogie.
	DAGUILLON.....	Botanique.
	BOUVEAULT.....	Chimie organique.
	BOREL.....	Théorie des fonctions.
	PRUVOT.....	Anatomie comparée.
	CAULLERY.....	Embryogénie
Secrétaire.....	A. GUILLET.....	

A LA MÉMOIRE
DE
MON REGRETTÉ PÈRE.

A
MA MÈRE.

A LA MÉMOIRE

DE MON VÉNÉRÉ MAÎTRE

PIERRE CURIE.

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES

SUR LES

PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES SOLUTIONS

ET DES CORPS DISSOUS.

INTRODUCTION.

Le présent Mémoire a pour objet d'exposer les recherches que je poursuis depuis plusieurs années sur le pouvoir réfringent et le pouvoir dispersif des dissolutions.

De nombreux travaux ont été publiés sur la réfraction des solutions. Les uns, d'ordre expérimental, ont souvent mené à des conclusions contradictoires, parce qu'à mon avis certains auteurs ont cru atteindre dans leurs mesures une exactitude qu'ils ne pouvaient obtenir; les autres, d'ordre théorique, ont permis de rattacher aux diverses hypothèses sur la nature de la lumière les faits que l'expérience paraissait avoir le plus solidement établis.

L'étude de la dispersion des solutions a été beaucoup plus négligée.

Bien que je n'aie pas l'intention de développer complètement l'histoire de l'importante question des indices de réfraction, je rappellerai néanmoins, à grands traits, les étapes principales qu'il a fallu franchir pour amener

cette partie de l'Optique à son état actuel, en retenant surtout ce qui intéresse mon travail.

De la théorie de l'émission, due à Newton, on peut déduire que la puissance réfractive $n^2 - 1$ (n étant l'indice de réfraction) est, pour tous les corps, proportionnelle à leur densité d . On trouve dans le *Traité de Mécanique céleste* de Laplace (97) une démonstration de la constance de l'expression $\frac{n^2 - 1}{d}$ ou *pouvoir réfringent*. Biot et Arago (49) donnèrent une preuve expérimentale de l'invariabilité du pouvoir réfringent d'un gaz. Ils établirent également une relation entre le pouvoir réfringent d'un mélange de plusieurs gaz, les pouvoirs réfringents des constituants, et la proportion de chacun des gaz dans le mélange. Plusieurs physiciens eurent dès lors l'idée de vérifier si cette relation, qu'on peut appeler la *loi des mélanges*, s'appliquait aux mélanges de liquides et aux dissolutions salines. Il n'est pas sans intérêt de rappeler ici qu'à cette époque les diverses hypothèses qu'on avait pu émettre sur la constitution des solutions les faisaient envisager, sinon comme de véritables mélanges, du moins comme de faibles combinaisons entre le corps dissous et le solvant.

Les nombreuses expériences de Delffs (42), Seguin (124), Hoëk et Oudemans (83), Beer et Kremers (45), Gladstone et Dale (69), Pichot (110), Forthomme (65), Schrauf (121), Fouqué (66), Wüllner (143) ne donnèrent cependant que des résultats grossièrement approchés. Schrauf proposait alors comme définition du *pouvoir réfringent spécifique* d'un corps l'expression $\frac{A^2 - 1}{d}$, dans laquelle A représente le terme indépendant de la longueur d'onde dans la formule de Cauchy (1) qui ex-

(1) Cette formule, pratiquement réduite à trois termes, est de la forme $n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$. Si l'on considère une très grande longueur d'onde

prime la loi de dispersion d'un corps. Peu de temps avant, Dale et Gladstone caractérisaient l'*énergie réfractive spécifique* d'un corps par l'expression plus simple $\frac{n-1}{d}$. Ces auteurs trouvaient que la relation $\frac{n-1}{d} = \text{const.}$ s'appliquait mieux au cas des dissolutions que la relation $\frac{n^2-1}{d} = \text{const.}$ Si curieux que cela puisse paraître, cette relation expérimentale, empirique, ne fut alors rattachée par les auteurs à aucune considération théorique.

Les recherches de Gladstone (70-72), de Landolt (94) sur les mélanges ou combinaisons de liquides inorganiques et organiques en prouvèrent la remarquable exactitude dans beaucoup de cas, même dans ceux où l'influence du groupement des atomes dans la molécule du corps aurait pu amener une notable perturbation dans les résultats. Ces recherches sont d'ailleurs trop classiques pour que j'y insiste longuement. J'ajouterai seulement cette remarque qu'en Allemagne la relation $\frac{n-1}{d} = \text{const.}$ est plutôt connue sous le nom de *loi de Beer et Landolt*, et que l'expression $\frac{n-1}{d}$ y est toujours désignée sous le nom de *pouvoir réfringent spécifique*.

C'est encore à Gladstone que l'on doit d'avoir précisé la notion d'*équivalent de réfraction*. L'équivalent de réfraction d'un corps simple n'est pas autre chose que le produit de l'énergie réfractive spécifique $\frac{n-1}{d}$ par le poids atomique P du corps (1). La réfraction moléculaire d'un

λ , les deux derniers rapports deviennent négligeables devant A. On dit encore que $A = n_\infty$ est l'indice de réfraction correspondant à une longueur d'onde infinie.

(1) M. Berthelot (18) avait considéré antérieurement l'expression $P \frac{n^2-1}{d}$ qu'il avait appelée *pouvoir réfringent spécifique*. J'emploie ici l'expression même de Gladstone.

corps composé est le produit de l'énergie réfractive spécifique par le poids moléculaire.

On sait comment Gladstone et Dale (69), Haagen (75), Kanonnikoff (89) se servirent des définitions précédentes pour déterminer la valeur des équivalents de réfraction des éléments d'après celles des équivalents de réfraction de leurs composés. Wüllner (143), Borner (22), Damien (41) vérifièrent, après Gladstone et Dale, que les expressions $\frac{A-1}{d}$ ou $P \frac{A-1}{d}$ s'accordent mieux avec les expériences que les expressions correspondantes en n . Mais pour Rühlmann (119) la loi $\frac{A-1}{d} = \text{const.}$ est seulement approchée et il n'y a pas grand intérêt à la substituer à la loi de Gladstone.

On doit à Van der Willigen (131) toute une série de mesures, d'une remarquable précision, effectuées sans idée préconçue, qui permirent par la suite de vérifier les divers résultats qui précèdent.

L'étude de la réfraction moléculaire des corps dissous (sels et acides) fut d'ailleurs reprise plus tard, avec beaucoup de soin, par Gladstone et Hibbert (73-74). Ces savants augmentèrent la précision des résultats en déterminant sur les mêmes solutions à la fois l'indice et la densité et découvrirent en particulier ce fait : la réfraction moléculaire d'un corps dissous est à peu près la même que celle du corps à l'état solide, liquide ou gazeux.

Auparavant, Walter (139), utilisant ses expériences personnelles et celles de Borner (22), Hofmann (84), Van der Willigen (131), Beer et Kremers (15), avait pensé démontrer que l'expression $\frac{n-n_0}{p}$ (1) est constante pour le sel dissous, quelle que soit la concentration. Il en

(1) Il est, à mon avis, regrettable qu'on ait employé cette expression pour construire des Tables, au lieu de donner directement l'indice, ce qui est beaucoup plus commode.

résultait approximativement que le produit

$$P = P_m \frac{n - n_0}{p} \quad (1)$$

était, pour beaucoup de sels bivalents, le double du produit analogue pour les sels monovalents. Cependant il suffit de jeter les yeux sur les Tables d'indices de Dufet (55) pour voir qu'il n'y a là qu'une relation très grossière. Walter a lui-même trouvé que pour certains sels divalents le produit P était triple du produit caractéristique des sels monovalents. Plus récemment Wallot (137) a contesté l'intérêt de tels résultats, qui, malgré la vérification qu'en a voulu faire Bremer (24) sur les solutions de chlorure de calcium, ne peuvent être rattachés à aucune loi théorique.

Je dois également signaler les recherches de Doumer (50) dont la conclusion est celle-ci : les sels dissous qui ont même valence de la partie métallique ont aussi même pouvoir réfringent moléculaire $P_m \frac{n^2 - 1}{d}$. Mais Borge-sius (21), opérant comme Doumer avec des solutions assez étendues, établit que le pouvoir réfringent moléculaire d'un sel divalent n'est pas le double de celui d'un sel monovalent.

Des recherches furent également entreprises pour vérifier de nouvelles hypothèses sur la constitution des solutions. Bary (9), s'appuyant sur cette supposition qu'un sel soluble est susceptible de former avec le solvant (l'eau en particulier) une ou plusieurs combinaisons qui pourront se mélanger avec lui, avait conclu à l'existence d'hydrates dans les solutions aqueuses. La théorie des hydrates, ainsi que je le montrerai, ne peut guère trouver un appui solide dans la détermination de l'indice de ré-

(1) n est l'indice de réfraction de la solution, n_0 l'indice de l'eau à la même température, p la teneur en poids pour 100^e de la solution; P_m est le poids moléculaire du corps dissous.

fraction ⁽¹⁾. Hallwachs (77) arrive à une conclusion opposée à celle du travail de Bary. Il cherche à appuyer ses résultats sur la théorie de la dissociation électrolytique. Dans sa théorie des ions, Arrhénius venait en effet de montrer que la plupart des propriétés physiques des corps dissous étaient modifiées surtout dans les solutions très étendues, et il était logique d'admettre que la réfraction pouvait bien obéir à la règle quasi-générale.

Cependant des expériences de Bary (40), d'Hallwachs (78) et principalement de Dijken (44) montrèrent que l'ionisation ne paraissait pas avoir une grande influence sur l'indice de réfraction ou sur la réfraction moléculaire.

Bender (46), toutefois, met en évidence la loi d'additivité suivante pour les solutions normales des sels halogénés :

$$n_{\mu_{bs}} = n_{\mu_{KCl}} + \mu (m_b + m_s),$$

$n_{\mu_{bs}}$ étant l'indice du sel et $n_{\mu_{KCl}}$ l'indice du chlorure de potassium pour la même concentration moléculaire μ , m_b et m_s étant des modules dépendant du métal et du radical métalloïdique. Une loi des modules était également trouvée par Dijken avec des solutions très diluées.

Pülfrich (443), un an avant, avait proposé une modification de la loi des mélanges en utilisant la formule de Gladstone.

Ainsi qu'on le voit, les chercheurs paraissent peu se préoccuper d'une nouvelle relation mise en évidence, dès 1880, par L. Lorenz (401) et H.-A. Lorentz (402) d'une façon tout à fait indépendante. En particulier, H.-A. Lorentz avait pu déduire de la théorie électromagnétique de la lumière que l'expression $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d}$, ou *constante de réfraction*, mieux que celle de Gladstone, s'applique aux corps simples, malgré le changement d'état parfois con-

(1) Voir p. 84.

sidérable qu'ils peuvent subir : c'est ainsi, par exemple, que la constante de réfraction aura la même valeur pour un gaz considéré à son état normal ou pour ce gaz liquéfié.

Au point de vue de l'étude des solutions, M. Dinklauser (45) prétend que la formule en n^2 est préférable à la formule en n . La formule de Gladstone est plus simple et ne modifie pas de beaucoup les résultats généraux obtenus avec la formule de Lorentz. Cependant, c'est la loi de Lorentz qui est adoptée aujourd'hui par les chimistes, comme ayant sans doute la signification théorique la plus précise, pour définir la *réfraction moléculaire*

$$\frac{P}{d} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}.$$

Il me suffira de rappeler ici les travaux de Brühl (25), Conrady (38), Haller et Muller (76), Bäuer (41), Moureu (106), M^{lle} Ida Homfray (85), etc. Les derniers en date paraissent avoir mis en évidence, dans la série des corps organiques, l'influence du groupement des atomes dans la molécule d'un corps sur la réfraction moléculaire.

Comme je le montrerai ailleurs, la loi de Lorentz prend beaucoup plus d'importance lorsqu'on considère la dispersion des dissolutions. L'étude de la dispersion des dissolutions n'a fait d'ailleurs l'objet que de quelques Mémoires spéciaux parmi lesquels il faut rappeler ceux de Barbier et Roux (48), Schütt (122), Lorenz (101), Van der Willigen (131), etc., et, dans un cas particulier, de Rudolphi (118), qui a recherché si un corps dissous dans divers solvants avait la même réfraction moléculaire.

L'indice de réfraction des corps dans des dissolvants autres que l'eau paraît également avoir été assez peu étudié et, à part certains travaux de chimie pure et les expériences de Damien (41), Buchkremer (26), Johst (87), Van Aubel (128), Verschaffelt (134), Leduc (100), de

Kowalski (93) sur les mélanges, il n'y a guère à citer que les recherches de Berghoff (17) pour S et Ph dans CS² et, pour les sels, que celles de Borgesium (21), Gladstone et Hibbert (74), Le Blanc et Rohland (99).

De ce rapide exposé je tirerai quelques déductions intéressantes pour tout ce qui va suivre.

J'ai cru d'abord indispensable de le compléter par une bibliographie, mise au point aussi bien que possible, qu'on trouvera à la fin de cet Ouvrage; j'espère ainsi éviter aux chercheurs qui me suivront la peine de recommencer un travail fastidieux, mais utile ⁽¹⁾.

Il m'a paru ensuite nécessaire, pour simplifier beaucoup le langage, de désigner toujours sous le nom de *loi de Gladstone* la relation $\frac{n-1}{d} = \text{const.}$, de donner, d'après Beer et Landolt, le nom de *pouvoir réfringent spécifique* à l'expression $\frac{n-1}{d}$, d'étendre même cette dernière appellation à toute expression analogue qui représente une liaison quelconque entre l'indice et la densité, pourvu qu'elle corresponde à une loi définie. Par exemple, j'appellerai aussi bien *pouvoir réfringent spécifique* l'expression $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ correspondant à la loi de Lorentz. Il ne peut y avoir pour l'esprit aucune confusion si l'on indique bien à quelle loi se rapportent les pouvoirs réfringents que l'on considère. Cette définition du pouvoir réfringent ainsi précisée doit, à mon avis, apporter plus de clarté dans l'exposition ou la lecture du Mémoire.

Ainsi que nous l'avons vu, un certain nombre de faits ne paraissent guère s'accorder. J'ai alors pensé qu'il serait

(1) Tous les Mémoires, classés par ordre alphabétique, sont numérotés; et lorsque, au cours de mon travail, j'aurai à y recourir, j'indiquerai à côté du nom de l'auteur, entre parenthèses, le numéro correspondant à son Mémoire, comme je l'ai déjà fait dans cette Introduction.

intéressant d'entamer de nouvelles recherches, et, comme j'avais déjà commencé des expériences sur la réfraction des solutions, je pris la résolution de les étendre et de faire une étude systématique de la question.

Mieux qu'un long résumé, la nomenclature des diverses parties de mon travail montrera la nature et l'importance des sujets que j'ai abordés.

Dans la première Partie, je parlerai des méthodes et appareils de mesure.

La deuxième Partie donnera plus particulièrement les résultats numériques tirés de l'étude de la réfraction des solutions aqueuses et des corps dissous.

L'examen des lois qu'on peut déduire de cette étude expérimentale fera l'objet de la troisième Partie, dans laquelle on trouvera également l'étude de l'influence de l'ionisation du corps dissous sur sa réfraction.

La quatrième Partie se rapportera au cas des solutions non uniquement aqueuses.

Enfin, la cinquième Partie aura pour objet d'exposer mes recherches sur la dispersion des solutions, et d'indiquer comment il est possible de rattacher la connaissance d'une constante caractéristique du corps dissous à la notion d'électron. J'en pourrai déduire, comme Drude l'a déjà fait pour certains corps solides et liquides, de nouvelles idées sur la valence chimique de la molécule saline dissoute.

Ce travail a été effectué, en grande partie, au laboratoire de P. Curie, à la Faculté des Sciences. Je le dédie à la mémoire de mon Maître en témoignage de ma profonde reconnaissance et de ma respectueuse admiration. Tant par ses conseils généreux que par l'intérêt qu'il avait bien voulu constamment porter à mon étude, il m'avait aidé et soutenu pour mener à bien une tâche parfois ingrate.

Je dois adresser mes sincères remerciements à mon ami M. Ch. Féry, professeur à l'École de Physique et de

Chimie, qui, pendant longtemps, a mis un de ses appareils à ma disposition et qui ne m'a pas ménagé non plus ses précieux encouragements et ses bons conseils.

Il m'est également agréable de dire à mon ami M. P. Langevin, professeur suppléant au Collège de France, combien je lui suis reconnaissant d'avoir bien voulu guider mes pas dans une théorie dont il est, en France, l'un des maîtres incontestés.

Je suis enfin heureux de remercier M. G. Sagnac, chargé de cours à la Faculté des Sciences, dans le service duquel j'ai achevé mon travail, de la sympathie et de la bienveillance qu'il m'a toujours témoignées.

PREMIÈRE PARTIE.

MÉTHODES ET APPAREILS DE MESURE.

CHAPITRE I.

Appareils de mesure de la réfraction et de la dispersion

1. DÉFINITIONS. — Si l'on considère deux milieux réfringents et un rayon lumineux, correspondant à une radiation de longueur d'onde donnée, qui se propage, le rayon subira une réfraction à la surface de séparation de ces milieux. La cause de cette réfraction est l'inégale vitesse de la lumière dans chacun des milieux. L'*indice de réfraction* n , pour la radiation considérée, est le rapport constant des vitesses v et v' de la lumière dans l'un et l'autre milieu réfringent. On déduit d'ailleurs de la théorie des ondes que le rapport $\frac{v}{v'}$ est égal au rapport $\frac{\sin i}{\sin r}$, i étant l'angle d'incidence et r l'angle de réfraction. Ce dernier rapport est plus facilement utilisable pour la détermination de l'indice de réfraction.

D'une manière plus générale, l'indice de réfraction μ d'un milieu par rapport à un autre est le rapport des *indices absolus* N , N' ou des *indices relatifs* n , n' de ces deux milieux ⁽¹⁾ :

$$\mu = \frac{N}{N'} = \frac{n}{n'} = \frac{\sin i}{\sin r}.$$

On appelle *dispersion* entre deux longueurs d'onde λ_A et λ_B la différence $n_B - n_A$ des indices de réfraction relatifs à ces deux longueurs d'onde.

A part la méthode classique du prisme ⁽²⁾, on peut utiliser d'autres méthodes plus précises pour déterminer l'indice de réfraction d'un corps liquide et sa dispersion; c'est l'étude de quelques-unes d'entre elles que je vais aborder.

2. RÉFRACTOMÈTRES INTERFÉRENTIELS. — Le principe de la méthode interférentielle est le suivant : Sur le trajet de l'un des deux rayons interférents qu'un dispositif expérimental quelconque produit, on interpose une cuve remplie du liquide d'indice n , dont l'épaisseur est e ; on

⁽¹⁾ On appelle *indice absolu* N l'indice par rapport au vide. L'*indice relatif* n est l'indice du milieu par rapport à l'air. Pour avoir l'indice absolu il suffit donc de multiplier l'indice relatif par l'indice absolu de l'air 1,000292. Au point de vue pratique, on considère le plus souvent l'indice relatif d'un milieu, $n' = 1$, et alors l'autre milieu a un indice relatif $\mu = n = \frac{\sin i}{\sin r}$.

⁽²⁾ On sait que, dans cette méthode, on utilise la formule

$$n = \frac{\sin \frac{A + \delta}{2}}{\sin \frac{A}{2}},$$

dans laquelle n est l'indice cherché, A l'angle du prisme, δ la valeur minimum de la déviation. Pratiquement, dans le cas d'un liquide, on place ce liquide dans une cuve prismatique dont deux faces en verre, planes et parallèles, forment un angle de 60° ; on a alors

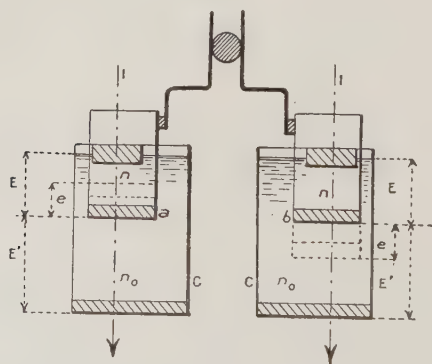
$$n = 2 \sin \left(30^\circ + \frac{\delta}{2} \right).$$

compte le nombre N de franges déplacées pour la radiation de longueur d'onde λ . La différence de marche introduite entre les deux faisceaux est alors $N\lambda$; elle est aussi $(n - 1)e$, et l'on peut calculer la valeur de n par la relation $(n - 1)e = N\lambda$.

L'appareil producteur de franges est, en général, un système de miroirs de Jamin. Lorsque le centre des franges s'est déplacé de $N\lambda$, on le ramène à sa position initiale par un compensateur qui donne directement ce déplacement. Pour la détermination de la dispersion, on adjoint à l'appareil un système dispersif (prisme à vision directe), placé en avant de l'un des miroirs.

Dans le cas particulier des solutions, on a intérêt, principalement pour diminuer l'influence de la température, à comparer l'indice n de la solution à l'indice n_0 du solvant. L'appareil contiendra alors deux cuves, de même épaisseur e , l'une remplie de la dissolution et l'autre du dissolvant, qui seront traversées par la lumière dans le sens horizontal. Pour déterminer n , on s'appuiera alors sur ce que $(n - n_0)e = N\lambda$.

Fig. 1.

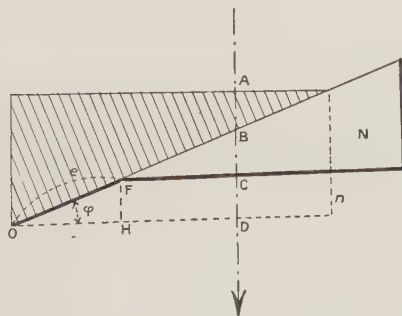


Borgesius (21) et Dijken (44) ont employé un réfractomètre interférentiel ainsi constitué (fig. 1). Chacun des

faisceaux interférents verticaux I, I traverse un système de deux cuves : l'une fixe C, remplie d'un liquide qui sera le solvant d'indice n_0 , l'autre mobile a ou b , fermée à la partie inférieure par une lame de verre, située à l'intérieur de la cuve C et contenant la solution d'indice inconnu n .

Les deux petites cuves a et b sont mécaniquement solidaires et peuvent prendre des mouvements verticaux de sens contraires. Si ces cuves intérieures sont également enfoncées dans la cuve C, le système est parfaitement symétrique et, comme il y a parfaite identité entre les chemins parcourus par chaque rayon interférent dans les divers milieux qu'ils traversent, il n'y a pas de déplacement du système de franges. Mais, si l'on remonte l'une des cuves mobiles a d'une certaine hauteur e , l'autre cuve b descend nécessairement de la même quantité. Il est alors facile de voir que la différence de marche est $2e(n - n_0)$ ⁽¹⁾ : elle est égale à $N\lambda$, valeur que l'on détermine en comptant le nombre N de franges passant au réticule de la lunette d'observation pour une radiation de longueur d'onde λ .

Fig. 2.



J. Wallot (136) emploie un compensateur en coin,

(¹) Si l'on néglige l'effet des lames de verre qui est le même pour chaque rayon interférent, lorsque les cuves a et b se sont déplacées de

d'Arago (*fig. 2*). Sur l'un des faisceaux du réfractomètre interférentiel, on dispose normalement un double coin de verre construit comme un compensateur de Babinet et plongeant dans une cuve étroite, remplie du liquide à étudier. Afin de ne pas trop augmenter les différences de marche, on place sur l'autre faisceau une lame de verre à faces parallèles.

Si l'on donne au coin un déplacement e , la variation du chemin optique du faisceau qui traverse le compensateur va déterminer un déplacement des franges. Si l'on appelle s le nombre de franges qui passent sous le réticule de la lunette d'observation, φ l'angle plan du coin, N et n les indices du verre formant le coin et du liquide, λ la longueur d'onde de la lumière employée, on a

$$\delta = s\lambda = e \sin \varphi (N - n) \quad (1).$$

Au lieu de se servir directement de cette formule, on peut la comparer à la formule obtenue, dans les mêmes conditions, avec un liquide d'indice connu n_0 . Alors

$$\frac{\delta}{\delta'} = \frac{N - n}{N - n_0}.$$

Les réfractomètres interférentiels, dans le cas qui nous occupe, doivent être considérés comme des appareils précis, mais d'un maniement délicat : encore ne peuvent-

la hauteur e , la différence de marche est la différence des chemins optiques :

$n(E + e) + n_0(E' - e)$ pour le système des cuves C, b

et

$n_0(E' + e) + n(E - e)$ pour le système des cuves C, a ,

ce qui fait bien $2e(n - n_0)$.

(¹) La différence de marche provenant du déplacement $OF = e$ du coin, de la position BOD à la position BFC, est la différence des chemins équivalents à DC : 1° dans le verre, soit $N \cdot CD$ ou $N \cdot FH$ ou $N e \sin \varphi$; 2° dans le liquide, soit $n \cdot CD$ ou $n \cdot FH$ ou $n e \sin \varphi$. Cette différence est bien égale à $(N - n)e \sin \varphi$.

ils guère servir qu'à déterminer les indices ou la dispersion de solutions très étendues.

Il ne faut pas non plus s'exagérer la précision de ces réfractomètres. Par exemple, Wallot estime que son appareil ne permet guère de compter sur l'exactitude de la cinquième décimale.

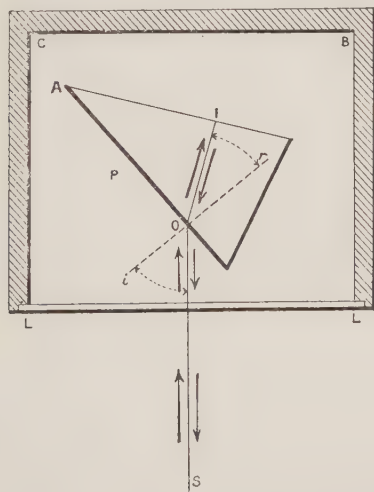
L'erreur la plus importante provient des variations de la température; bien que l'influence de ces variations soit atténuée dans les appareils différentiels, elle n'est pas complètement supprimée.

D'ailleurs, la valeur absolue de l'indice n_0 du corps de comparaison n'est pas connue avec une précision égale à celle de la mesure de $(n - n_0)$.

La valeur absolue de n n'est donc pas plus certaine que celle de n_0 , bien que la différence de ces deux valeurs soit connue avec une grande exactitude.

3. MÉTHODE D'AUTOCOLLIMATION. — Si un rayon de

Fig. 3.



lumière SO (fig. 3) tombe sur un prisme de verre P de façon qu'après réfraction en O sur la face d'entrée, il

soit réfléchi sur la deuxième face AI normale à sa direction OI, il revient sur son propre chemin et l'indice du verre sera donné par la relation générale $n = \frac{\sin i}{\sin r}$.

L'angle r est égal à l'angle A du prisme. Pour une raie définie, comme la raie D par exemple, on aura

$$(1) \quad n_D = \frac{\sin i_D}{\sin A}.$$

La formule (1) n'est vraie que si le prisme plonge dans l'air. Elle est l'expression du principe d'autocollimation, si fécond en Optique, qui, indiqué pour la première fois par Fizeau, a été employé par Abbe (4), Pülfrieh (44), Féry (60) à la mesure des indices de réfraction des solides (1).

J'ai appliqué ce procédé très précis à la mesure des indices de réfraction et de la dispersion des liquides. Si le prisme de verre d'indice relatif n_D pour la raie D plonge en effet (fig. 3) dans un milieu liquide dont l'indice relatif est N_D , on aura, d'après la définition donnée précédemment pour l'indice de réfraction,

$$(2) \quad \mu_D = \frac{n_D}{N_D} = \frac{\sin i'_D}{\sin A},$$

i'_D étant le nouvel angle d'incidence tel que, l'angle de réfraction étant toujours $r = A$, le rayon réfracté OI tombe normalement sur la face de sortie AI et revienne sur son propre chemin. Si l'on compare les formules (1) et (2), on en déduit l'indice N_D du liquide par la relation

$$(3) \quad N_D = \frac{\sin i_D}{\sin i'_D}.$$

Il suffira, pour pouvoir appliquer cette formule, que le prisme P soit mobile dans une cuve BC contenant le

(1) On sait que, par ce moyen, on a pour ainsi dire automatiquement la déviation minimum correspondant à un prisme d'angle double.

liquide et fermée en LL par une glace à faces parallèles. Remarquons d'ailleurs que, pour un verre donné, $\sin i_D = n_D \sin A$ est une constante; on a donc

$$N_D \sin i'_D = \text{const.},$$

équation d'une hyperbole équilatère; cette équation permettra, chaque fois que l'on aura déterminé l'angle i'_D pour un liquide, d'obtenir son indice N_D , au besoin par un graphique.

La formule (3) est applicable pour chaque radiation du spectre visible ⁽¹⁾ et, par suite, pour l'une des raies suivantes que j'utiliserai dans les mesures de dispersion :

Raies.	Longueurs d'onde.	Origine des raies.
A' ou K_α	$768,1^{\mu\mu}$	{ milieu raie double du potassium (flamme).
C ou H_α	656,3	{ raie rouge hydrogène (tube de Geissler).
D.	589,3	{ milieu raie double du sodium (flamme).
Tl.	535,0	{ raie verte du thallium (flamme).
F ou H_β	486,1	{ raie verte hydrogène (tube de Geissler).
f ou G' ou H_γ	434,0	{ raie bleue hydrogène (tube de Geissler).
h ou H_δ	410,2	{ raie violette hydrogène (tube de Geissler).

Par exemple, pour la raie C, on aura

$$N_C = \frac{\sin i_C}{\sin i'_C}.$$

On aura donc la dispersion $N_D - N_C$.

⁽¹⁾ On peut dire que le dispositif décrit permet, pour une lumière de longueur d'onde donnée, d'annuler par un prisme liquide d'angle variable la déviation produite par un prisme solide d'angle constant. Mais, si la déviation est annulée pour la raie D, elle ne l'est pas pour les autres couleurs et, avec une source de lumière complexe, il y a bien dispersion.

On peut obtenir d'ailleurs cette dispersion, comme l'a indiqué Pülfrich (114), dans un autre cas, en lui donnant une forme calculable directement par logarithmes et permettant l'emploi d'une Table de logarithmes à quatre ou cinq chiffres seulement.

On repère toutes les raies par rapport à une raie donnée, la raie D par exemple. L'avantage de cette méthode est de permettre une mesure relative plus précise de la dispersion. On peut, en effet, par exemple, à l'aide d'une vis micrométrique munie d'un tambour divisé, estimer, avec beaucoup plus d'exactitude que sur un cercle divisé, les écarts angulaires α , β , ... entre les différentes raies et la raie D.

On a

$$\begin{aligned}\mu_D &= \frac{\sin i'_D}{\sin A}, & \mu_C &= \frac{\sin i'_C}{\sin A}, \\ n_D &= \frac{\sin i_D}{\sin A}, & n_C &= \frac{\sin i_C}{\sin A}.\end{aligned}$$

Donc

$$\begin{aligned}\mu_D - \mu_C &= \frac{\sin i'_D - \sin i'_C}{\sin A} = \frac{2 \sin \left(\frac{i'_D - i'_C}{2} \right) \cos \left(\frac{i'_D + i'_C}{2} \right)}{\sin A}, \\ n_D - n_C &= \frac{2 \sin \left(\frac{i_D - i_C}{2} \right) \cos \left(\frac{i_D + i_C}{2} \right)}{\sin A}.\end{aligned}$$

L'expérience fait connaître les écarts angulaires :

$$(4) \quad \begin{cases} \alpha = i_D - i_C, \\ \beta = i'_D - i'_C. \end{cases}$$

En introduisant α et β dans les formules précédentes pour éliminer i_C et i'_C ,

$$\begin{aligned}\mu_D - \mu_C &= \frac{2 \sin \frac{\beta}{2} \cos \left(i'_D - \frac{\beta}{2} \right)}{\sin A}, \\ n_D - n_C &= \frac{2 \sin \frac{\alpha}{2} \cos \left(i_D - \frac{\alpha}{2} \right)}{\sin A}.\end{aligned}$$

Mais $\sin \beta = 2 \sin \frac{\beta}{2} \cos \frac{\beta}{2}$. Comme β est très petit, on peut confondre $\cos \frac{\beta}{2}$ avec l'unité; en effet, β est environ de $1'$, et

$$\cos \frac{\beta}{2} = 1 - \frac{\beta^2}{8}, \quad \frac{\beta^2}{8} = \frac{1}{28800}.$$

L'erreur commise est donc assez petite pour que l'on puisse remplacer $2 \sin \frac{\beta}{2}$ par $\sin \beta$.

En combinant les deux formules précédentes, écrites à nouveau sous la forme

$$a = \frac{n_D}{N_D} - \frac{n_C}{N_C} = \frac{\sin \beta \cos \left(i'_D - \frac{\beta}{2} \right)}{\sin A},$$

$$b = n_D - n_C = \frac{\sin \alpha \cos \left(i_D - \frac{\alpha}{2} \right)}{\sin A},$$

on trouve, lorsqu'on a calculé a et b , la valeur de la dispersion du liquide par la relation

$$N_D - N_C = \frac{(b - N_D a)}{n_D - a N_D} N_D.$$

Pour une raie telle que F, on déduit de même la valeur de la dispersion $N_F - N_D$ de la connaissance de

$$\mu_F - \mu_D = \frac{\sin \gamma \cos \left(i'_D + \frac{\gamma}{2} \right)}{\sin A},$$

$$n_F - n_D = \frac{\sin \delta \cos \left(i_D + \frac{\delta}{2} \right)}{\sin A},$$

formules dans lesquelles i'_F et i_F ont été remplacés par $i'_D + \gamma$, $i_D + \delta$, γ et δ représentant les écarts angulaires positifs entre les raies F et D, pour le liquide et pour le verre.

L'expérience montre que, tandis que l'erreur sur la

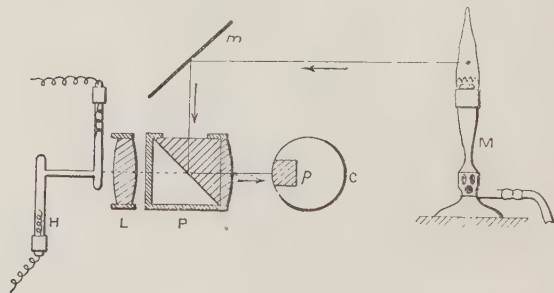
forme on colle ou l'on mastique avec de la cire molle le prisme de verre P. Le milieu du prisme tombe sensiblement au centre du cercle C et, conséquemment, à la hauteur de l'objectif de la lunette autocollimatrice de l'appareil (supposée ici en arrière de la figure, dans un plan normal). Pour diminuer l'influence des pertes de lumière par réflexion et par absorption, on peut recouvrir la face I du prisme (*fig. 3*) d'une couche d'argent ou d'un métal moins attaquable, quoique d'un pouvoir réflecteur suffisant (or ou platine). Comme on a d'ailleurs le choix du verre, on peut prendre le verre le moins attaquable par le liquide.

La cuve LL qui contient le liquide est entièrement métallique, sauf du côté de l'objectif où elle est fermée par une glace de verre à faces parallèles. Elle est portée par un support fixé sur la même table que le spectromètre, mais en avant de lui. Pour en assurer la stabilité, condition indispensable, les extrémités des trois vis calantes du support reposent au fond de trois coupes en acier *m*, montées sur une couronne DD fixée à la table; un ressort coudé en acier *r*, pris à une extrémité dans une œillère placée en dessous du support et maintenu à l'autre entre la couronne DD et la vis de serrage *b*, appuie constamment le support sur sa base. Ce dispositif très simple empêche néanmoins tout déplacement sensible de la cuve sous l'influence de vibrations extérieures. Un mouvement à crémaillère commandé par le bouton molleté S permet le déplacement vertical de la cuve. Une tige *a* permet son déplacement horizontal et la vis de serrage *v* l'arrête. On peut ainsi amener la cuve au centre du cercle C. Enfin, la cuve peut prendre un mouvement de rotation autour d'un axe vertical, à l'aide d'un engrenage dont la roue dentée *c'* est entraînée par le cylindre denté *c* que l'on commande par la vis V. Un thermomètre coudé *t* indique la température du liquide.

A l'aide des divers moyens de réglage du prisme P ⁽¹⁾ et de la cuve LL, on amène en coïncidence avec le réticule de la lunette autocollimatrice et avec elles-mêmes (partiellement en hauteur) les images de la fente : 1° par réflexion sur la face antérieure de la cuve LL ⁽²⁾; 2° par réflexion sur l'une des faces du prisme du verre P. Lorsque le liquide est placé dans la cuve, il suffit de faire tourner le prisme d'un angle i''_D pour voir l'image réfractée correspondant à la raie D venir alors coïncider avec le réticule. On est averti que la cuve n'a pas bougé parce que l'image réfléchie par elle est toujours sur le réticule.

Un appareil d'éclairage spécial étudié et réalisé sur ma demande par la maison C. Zeiss (*fig. 5*) permet de faire

Fig. 5.



la mesure par rapport à d'autres raies. Une lentille L concentre sur le petit prisme à réflexion totale p de la

(¹) Dans le spectromètre, la couronne C peut se déplacer autour de deux axes horizontaux de façon qu'elle puisse tourner dans son plan et que la verticalité de son plan soit assurée.

(²) Si la lame à faces parallèles est bonne comme planéité et parallélisme, si elle est bien placée par rapport au rayon incident, l'image doit être très nette et unique; sinon, on aperçoit deux images dues aux réflexions sur les surfaces antérieure et postérieure de la lame. On a ainsi un procédé de réglage très délicat. Je dois la réalisation du dispositif décrit à l'habileté de M. Jarret, constructeur opticien, à Paris.

lunette auto-collimatrice C, placé en avant de la fente, les rayons issus du tube à hydrogène H. On peut placer devant elle un prisme-objectif P : la lumière de l'hydrogène est alors supprimée et remplacée par la lumière d'une flamme sodée produite par un brûleur Méker M ⁽¹⁾. Les rayons jaunes réfléchis par le miroir *m* et le prisme P sont concentrés sur le prisme *p*. Les pièces L, P et *m* sont montées sur un même support. Par un dispositif convenable, on peut interchanger, sans dérèglement et sans gêner l'observation, la lumière du sodium et celle de l'hydrogène (*voir* p. 27). On détermine les écarts angulaires entre ces différentes raies et la raie D à l'aide d'une vis micrométrique dont le tambour donne 6'' par division. On en déduit la dispersion comme nous l'avons vu précédemment ⁽²⁾.

⁽¹⁾ Dans de telles recherches, le bec Méker est d'un emploi très commode. Il suffit, en effet, pour avoir une flamme colorée quelconque de placer sur le cloisonnage métallique un fragment du sel fondu qui la produit. Mais comme ce fragment ne fond que superficiellement et comme sa partie inférieure, en contact avec le métal, reste froide et inaltérée, on peut facilement le retirer avec une pince; la flamme n'est alors rigoureusement plus colorée.

⁽²⁾ REMARQUE. — En réalité, la fente est en dehors de l'axe optique de l'appareil et l'image de la fente ne se superpose pas à la fente, mais vient se repérer sur un réticule situé en dehors quoique très près de la fente. Il est facile de démontrer que dans la mesure de $n_b = \frac{\sin i_b}{\sin r}$, par exemple, on ne commet, néanmoins, aucune erreur.

1° *Mesure de r.* — On amène successivement, en tournant le prisme, les deux images de la fente produites par réflexion sur chaque face en coïncidence avec le réticule. S'il y avait réelle auto-collimation, on aurait (*fig. 6*)

$$r = \widehat{S'IR} = 180^\circ - \widehat{SIR}.$$

Mais si un rayon tel que FSI est réfléchi sur les faces du prisme suivant le chemin IBCR₁, l'angle déterminé $\widehat{x'IR}$ est encore *r*, car

$$\widehat{x'IR} = 180^\circ - \widehat{xIR} \quad \text{et} \quad \widehat{xIR} = \widehat{SIR}.$$

2° *Mesure de i_b.* — S'il y avait réelle auto-collimation, la lumière

4. MÉTHODE BASÉE SUR LA RÉFLEXION TOTALE. RÉFRAC- TOMÈTRE DE PRÉCISION DE PULFRICH (112-114). — Soit

parcourrait le chemin FSIRISF et l'angle d'incidence serait

$$\widehat{xIS} = i_0$$

Fig. 6.

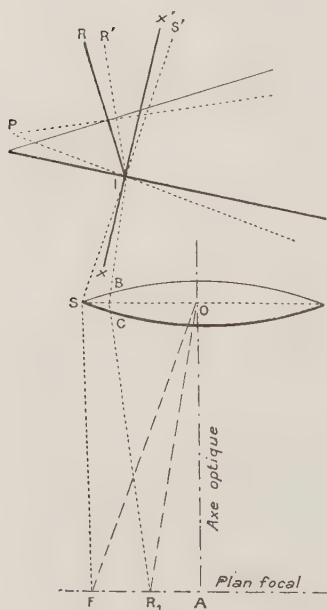
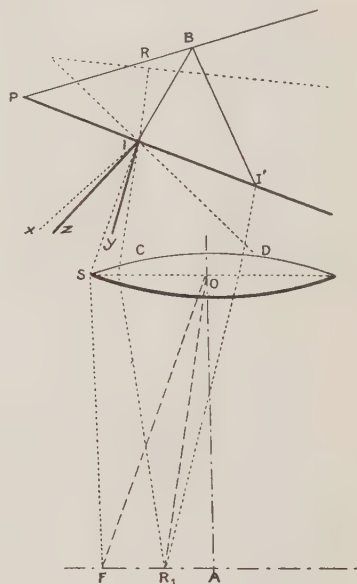


Fig. 7.



(fig. 7). En réalité, la lumière suit le chemin FSIBI'DR₁; d'après la théorie des lentilles, les rayons IC correspondant à la réflexion sur la face PI, et I'D correspondant à la réfraction à la sortie du prisme sont parallèles (lorsqu'on considère les images de la fente données par ces rayons IC et I'D et formées dans le plan focal). L'angle d'incidence est donc

$$\widehat{yIz};$$

je dis qu'il est égal à i_0 , or

$$\widehat{yIz} = \widehat{zIS} + \widehat{SIy} = \widehat{xIS} - \widehat{xIz} + \widehat{SIy}.$$

Mais

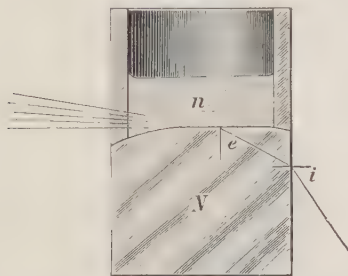
$$\widehat{xIz} = \widehat{SIy}.$$

Donc

$$\widehat{yIz} = \widehat{xIS} = i_0.$$

un parallélépipède droit en verre très réfringent N sur la face supérieure duquel on mastique un tube de verre n qui contiendra le liquide (*fig. 8*). Cette face est placée

Fig. 8.



horizontalement, l'arête antérieure du parallélépipède étant abattue de manière que la lumière rasante puisse passer au-dessus du mastiquage. A travers la face adjacente disposée verticalement, on observe la *courbe limite* de la lumière simple pénétrant dans le liquide sous l'incidence rasante. Au moyen d'une lunette EF réglée à l'infini et d'un cercle divisé D (*fig. 9*), on mesure l'angle i sous lequel le rayon limite émerge de la face verticale du prisme. On a alors, en général,

$$n = \sqrt{N^2 - \sin^2 i} \quad (1).$$

En réalité, les indices et les dispersions se calculent à partir des données mêmes de l'expérience, sans logarithmes, au moyen de Tables appropriées (109). Cet appareil donne l'indice à 1 unité près du quatrième ordre

(1) On a (*fig. 8*)

$$\frac{N}{n} = \frac{1}{\sin e}, \quad \sin e = \cos r = \sqrt{1 - \frac{\sin^2 i}{N^2}}.$$

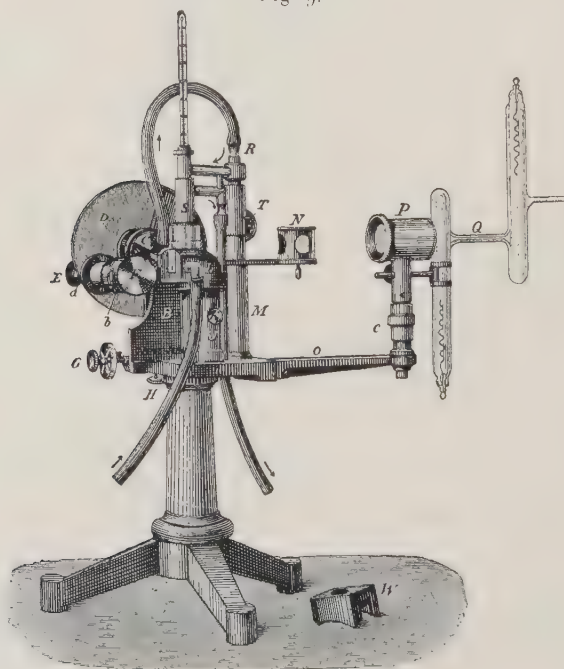
Donc

$$n = \sqrt{N^2 - \sin^2 i}.$$

décimal et la dispersion à 1 ou 2 unités près du cinquième ordre.

Un système d'éclairage permet, dans cet appareil, d'employer la lumière du sodium, celle d'un tube de Geissler à hydrogène ⁽¹⁾ et aussi de passer rapidement de l'une à l'autre sans aucun dérèglement. La lumière du sodium se réfléchit sur le prisme à réflexion totale N (*fig. 9*) : sur

Fig. 9.



l'une des faces de ce prisme est collée une lentille-collimatrice; de cette manière la flamme peut être placée derrière l'appareil vis-à-vis du prisme N. La lumière de l'hydrogène, produite par le tube de Geissler Q, traverse la lentille P; les rayons provenant de toute la section du

(¹) Tube en H à électrodes d'aluminium, d'après Riedel.

tube sont rassemblés dans une image réelle et agrandie de cette section, sur le parallélépipède du réfractomètre. La lentille P peut être déplacée verticalement au moyen de la pièce *c*, ce qui fournit un réglage délicat de l'éclairement. Dans la partie supérieure du cône de rayons entre le collecteur P et le parallélépipède s'intercale un diaphragme à charnière fixé au collecteur (ce diaphragme n'est pas représenté sur la figure 9) pour éviter la superposition des bandes de l'hydrogène, ce qui est particulièrement important pour les bandes violettes. Chaque bande est alors réduite à une zone très étroite au voisinage de la courbe limite. On a vite fait d'échanger les deux lumières en déplaçant légèrement le prisme N; il suffit de faire tourner le support de N autour de la colonne M.

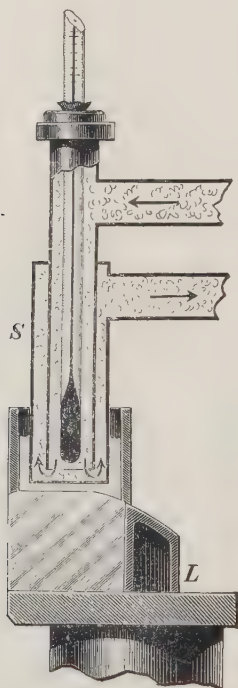
Le système micrométrique comprend le coussinet H, la vis G avec index et tambour divisés. La distance angulaire de deux courbes limites se lit directement en degrés et minutes à $0', 1$ près tandis que la lecture directe sur le cercle divisé donne seulement la minute.

Le parallélépipède L (*fig. 9*) est entouré sur trois côtés d'une double enveloppe en bois dans laquelle circule l'eau des conduites. Le liquide est ainsi mis à l'abri d'un échauffement irrégulier dû à l'influence des corps chauds voisins tels que la flamme sodée. Un morceau de bois W placé sur le tube de verre le garantit d'ailleurs des pertes de chaleur par rayonnement. L'appareil de régulation de la température, dont la figure 10 donne la coupe, est fixé à demeure sur le réfractomètre. Après l'expérience, la partie qui est reliée avec S est mise de côté par une simple rotation autour de M.

J'ai utilisé un modèle de cet appareil, et je tiens à remercier bien sincèrement M. Perrin de me l'avoir prêté. J'ai toujours produit un écoulement d'eau dans le système régulateur de température. La température

est sans cela assez mal définie et les courbes limites sont insuffisamment nettes pour être bien pointées. Il peut,

Fig. 10.



cependant, y avoir inconvénient à faire passer l'eau des conduites dans l'appareil au lieu d'attendre un équilibre moins rapide de température. Si l'eau est beaucoup plus froide que le milieu extérieur, à cause de la variation de la solubilité avec la température, la solution qui est dans le tube change de concentration; si la solution est même presque saturée, elle cristallise dans le tube. Pour éviter une trop grosse erreur de ce genre, j'ai toujours opéré dans des conditions telles que les températures de l'air et de l'eau étaient aussi voisines qu'elles pouvaient l'être. Il faut veiller aussi à ce que le tube soit bien bouché, sans

cela on observe une variation d'indice qui indique que la solution se concentre par évaporation (*voir* p. 40). J'ai rendu la fermeture du tube aussi hermétique que possible.

Un inconvénient de cet appareil est la fragilité du verre du prisme qui est, en général, un flint dense ($n_D = 1,6$) et quelquefois extra-dense (1,7 à 1,8). Ce verre, constitué par un silicate de plomb très riche en métal, peut s'attaquer superficiellement sous l'influence de certains corps (acides concentrés, solutions saturées de sels halogénures) et la condition d'homogénéité de la surface supérieure du prisme, ainsi que sa condition optique de planéité peuvent être ainsi altérées. Enfin, il faut se méfier de l'attaque possible du vase S, en argent, par le liquide.

Je cite ces quelques détails d'expérimentation pour montrer avec quel soin il faut opérer dans la détermination de la valeur absolue de l'indice. D'ailleurs pour l'obtenir avec la précision que j'ai indiquée précédemment, il faut vérifier la position du vernier sur le cercle gradué. Lorsque les deux zéros du cercle et du vernier sont en coïncidence, la face supérieure du prisme L doit être horizontale et dans le plan de symétrie du cercle. Comme la face de sortie des rayons est optiquement réglée à angle droit de la face réfléchissante, elle est exactement verticale. On s'en assurera par auto-collimation sur cette face à l'aide du petit prisme à réflexion totale p placé entre l'oculaire et le réticule de la lunette (*fig.* 9). L'image directe des fils à 45° et l'image réfléchie devront coïncider. Sinon on amènera leur coïncidence et on lira l'écart entre les deux zéros (¹).

Dans l'appareil dont je me suis servi, la correction à

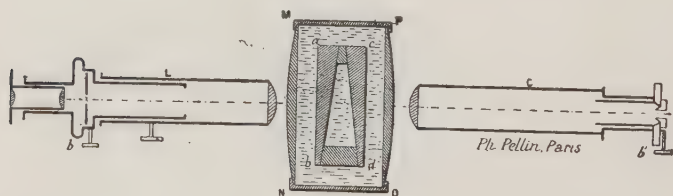
(¹) Il n'y a rien d'étonnant à ce qu'il en soit presque toujours ainsi, car, à cause du masticage au plâtre du prisme dans son support, on peut toujours craindre un léger déplacement; d'ailleurs un réglage absolu paraît particulièrement difficile.

faire subir aux mesures était additive : de $3'$ sur l'angle i , soit environ 0,0002 sur l'indice. On voit donc que dans tout réfractomètre où cette vérification n'est pas possible ou n'est pas faite il est illusoire de compter, comme le font trop volontiers les chimistes, sur la cinquième décimale de l'indice.

5. MÉTHODE DE COMPENSATION. RÉFRACTOMÈTRE DE PRÉCISION, A LECTURE DIRECTE, DE FÉRY (59-63). — Dans mes déterminations, j'ai plus particulièrement utilisé le réfractomètre de précision de Féry, c'est-à-dire une méthode de *compensation des déviations produites par un prisme liquide d'angle constant et par un prisme solide d'angle variable* ⁽¹⁾. Le principe de cet appareil est le suivant :

Entre une lunette L et un collimateur C peut se mouvoir perpendiculairement à l'axe optique de l'appareil une

Fig. 11.

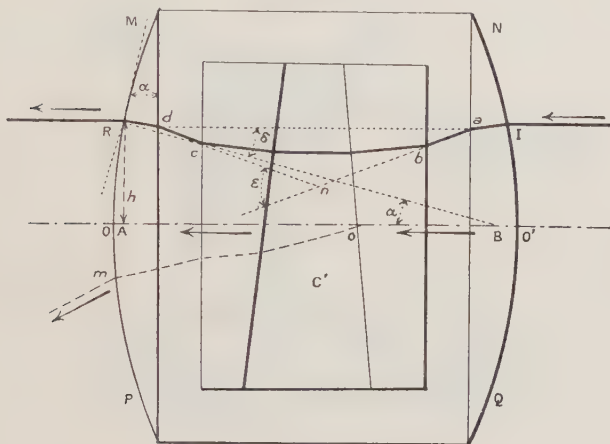


cuve creuse dont les faces transparentes sont les faces planes et parallèles de deux lentilles plan-convexes MN, PQ, à faible courbure (*fig. 11*). Dans cette première cuve se trouve la cuve à liquide *abcd* (*fig. 11*); cette seconde cuve limite un prisme liquide *C'* (*fig. 12*) entre deux

(¹) Dans le premier modèle de cet appareil, on annulait en effet la déviation produite par un prisme rempli du liquide d'indice inconnu par la déviation obtenue à l'aide d'une lentille plan-convexe. L'excès de l'indice du liquide sur l'unité était alors proportionnel à la distance du centre optique de la lentille au point de cette lentille où se faisait la compensation.

prismes de verre ⁽¹⁾ dont les faces extérieures sont parallèles. Cette cuve à liquide est collée avec un joint insoluble dans les divers liquides étudiés et elle est montée

Fig. 12.



dans une garniture métallique portant deux fentes horizontales de 3^{mm} de hauteur. Dans la partie inférieure, la cuve est remplie par un prisme solide formé du même verre que les parois et se transforme ainsi en une lame à faces parallèles.

La cuve est traversée dans cette région par la lumière qu'admet la fente inférieure de la garniture métallique.

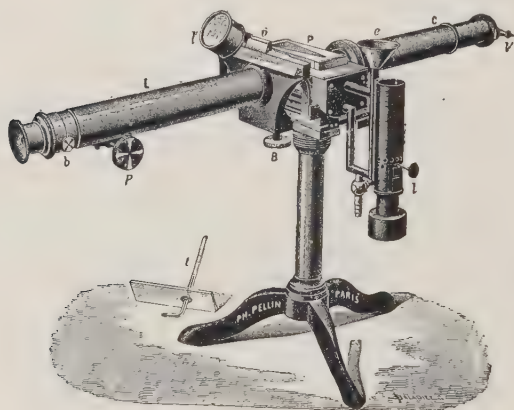
La fente supérieure admet les rayons qui traversent le liquide ; c'est à la hauteur de cette fente que l'on doit disposer le réservoir du thermomètre coudé *t* (*fig. 13*) porté par le couvercle, en verre rodé, de la cuve. L'espace compris entre les deux cuves doit toujours être rempli d'eau, ce qui se fait facilement à l'aide de l'entonnoir *e*.

Ce liquide ne joue aucun rôle optique dans les mesures, car il forme une double lame à faces parallèles ; il assure

(¹) Crown résistant à l'action des agents chimiques.

la stabilité de la température de la cuve centrale et permet de l'élever au degré désiré au moyen d'une petite lampe *l* qui chauffe un thermo-siphon.

Fig. 13.



Pour que le faisceau venant du collimateur ne soit pas dévié par l'interposition de la cuve entre le collimateur et la lunette, il faut que les centres optiques O et O' des deux lentilles de compensation MP , NQ (*fig. 12*) se trouvent sur l'axe optique de l'appareil. Une image de la fente b' du collimateur (*fig. 11*) est donnée alors exactement sur le réticule b' de la lunette L par le faisceau inférieur que transmet la lame à faces parallèles du bas de la cuve.

Si l'on introduit dans la cuve prismatique un liquide dont l'indice est, en général, différent de celui du verre, le faisceau incident donne naissance à un second pinceau de rayons déviés analogues à $O'om$ (*fig. 12*) et une seconde image due au liquide pourra être amenée par le déplacement longitudinal de l'ensemble des deux cuves à coïncider avec le réticule b (*fig. 11*). Ceci se produira, par exemple, pour le point I de la lentille O' , le rayon émergent étant parallèle au rayon incident et à l'axe OO' (*fig. 12*).

La lumière suit d'ailleurs à l'intérieur du système optique un chemin parfaitement symétrique $IabncdR$

Si A est l'angle du prisme C' rempli du liquide d'indice x , si N est l'indice du verre des deux prismes, disposés en sens contraire, dont la somme des angles est A , la déviation produite par l'ensemble des trois prismes est ⁽¹⁾

$$\varepsilon = (N - x)A.$$

Cette déviation est compensée par le double de la déviation δ due à l'une des lentilles compensatrices. Or cette déviation est $\delta = (N_1 - 1)\alpha$, si l'on considère qu'au point R la lentille O agit comme un prisme de petit angle α et si N_1 est l'indice du verre des lentilles. Mais la distance du point R considéré au centre optique O de la lentille est sensiblement égale à h , c'est-à-dire à $R\alpha$ en négligeant les quantités du second ordre ⁽²⁾. On a donc

$$(N - x)A = 2(N_1 - 1)\frac{h}{R}.$$

Donc

$$N - x = \frac{2(N_1 - 1)}{AR} h = Kh,$$

c'est-à-dire que le *déplacement à produire est proportionnel à la différence des indices du liquide et du verre constituant la cuve centrale.*

L'échelle graduée fixe, devant laquelle se déplacent le vernier v et la loupe l' (*fig. 13*) entraînés par le mouve-

(1) L'angle A est en effet *assez petit* pour que la déviation due à la cuve centrale puisse être considérée comme égale à $(x - 1)A$. Il faut alors retrancher cette grandeur du double de la déviation fournie par un des prismes de verre, $\frac{A}{2}(N - 1)$. On a supposé N plus grand que x .

(2) Dans le triangle RAB (*fig. 12*), on a en effet

$$h = BR \sin \alpha \quad \text{et} \quad BR = R,$$

rayon de courbure de la lentille.

ment de la cuve, est divisée en parties égales de 1,33 à 1,59; chacune de ces parties représente une variation de 0,0025 sur l'indice. La longueur d'une division dépend du déplacement h de la cuve, lorsque celle-ci est remplie d'eau, et de la différence des indices du verre de la cuve et de l'eau.

Le vernier permet d'apprécier le déplacement de la cuve à $\frac{1}{300}$ de millimètre près, ce qui correspond à $\frac{1}{40000}$ sur l'indice. L'erreur systématique admise dans la théorie précédente est inférieure à ce chiffre.

Le réglage consiste, après avoir fait indiquer à l'appareil au moyen du bouton B (*fig. 13*) l'indice du verre de la cuve, à amener en coïncidence l'image de la fente b' avec le réticule b de la lunette.

Pour effectuer la mesure de l'indice d'un liquide, on l'introduit alors dans la cuve centrale, on ferme la cuve avec le couvercle rodé et l'on attend que la température d'équilibre indiquée par le thermomètre t soit atteinte. On tourne alors le bouton B jusqu'à ce que la seconde image du réticule du collimateur formée par les rayons qui ont traversé la fente horizontale supérieure de la cuve soit au point de croisement des fils du réticule de la lunette. On lit directement l'indice sur l'échelle et le vernier de l'instrument (¹).

Cet appareil permet facilement la mesure des indices pour une raie monochromatique donnée, telle que la raie D, à une unité près de la quatrième décimale.

Récemment nous avons, M. Féry et moi (34), modifié cet instrument pour qu'il puisse donner la mesure de la dispersion avec la même précision.

Nous avons donné le nom de *spectroréfractomètre* à l'appareil ainsi modifié. Il consiste, en effet, en un réfrac-

(¹) Il m'est très agréable de dire ici que les maisons C. Zeiss, d'Iéna, et Pellin, de Paris, ont bien voulu m'offrir des clichés de leurs appareils, ce dont je les remercie bien vivement.

tomètre dans lequel un prisme à vision directe est placé en avant de la lentille objective qui, comme celle du collimateur, est rendue achromatique. On éclaire la fente simultanément par la lumière du sodium et par celle qui vient d'un tube à hydrogène dont on concentre les rayons à l'aide d'une lentille. La lumière homogène traverse la cuve à liquides et est décomposée par le prisme à vision directe. On obtient donc dans le champ de la lunette les quatre raies C, D, F, H γ . On connaît la dispersion du verre de la cuve et de l'eau. On peut donc, en comparant les écarts vrais entre les indices qui se rapportent aux différentes raies, pour le verre et pour l'eau, aux écarts observés dans l'appareil pour les mêmes corps, avoir une constante caractéristique de la radiation. Il suffira alors de multiplier l'écart entre l'indice observé pour un liquide et l'écart observé pour l'eau par la constante correspondant à une raie définie pour avoir la différence entre les indices vrais du liquide et de l'eau. Pour éviter ce calcul, on peut d'ailleurs, une fois pour toutes, dresser une Table qui permettra d'avoir de suite, pour les diverses radiations, l'indice vrai lorsqu'on aura l'indice observé.

Le Tableau suivant donne par exemple le résultat de comparaisons faites avec le réfractomètre de Pulfrich (P) pour l'alcool éthylique absolu (I), une solution aqueuse de CaCl² contenant 33^g,07 de sel pour 100^g de solution (II), la benzine pure (III) :

	<i>t.</i>	<i>n_p.</i>	<i>n_c.</i>	<i>n_p.</i>	<i>n_c.</i>	Appareils.
I.....	18,2	1,3625	{	1,3607	1,3658	1,3703 P.
				1,3607	1,3657	1,3705 F.
II.....	18,8	1,4185	{	1,4159	1,4245	1,4294 P.
				1,4159	1,4244	1,4293 F.
III.....	18,0	1,5022	{	1,4975	1,5141	1,5248 P.
				1,4976	1,5143	1,5250 F.

Pour faire cette comparaison, j'ai ramené les indices

pour la raie D, obtenus avec l'un et l'autre instrument, à la même valeur ⁽¹⁾.

6. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR L'INDICE DE RÉFRACTION ET SUR LA DISPERSION. — Afin de comparer les résultats obtenus avec les diverses méthodes précédentes, il y a lieu d'étudier maintenant la loi de variation de l'indice de réfraction n avec la température t ; on devra, en effet, pour faire cette comparaison, ramener à la température de l'un des appareils, par exemple, l'indice observé à l'aide des autres à des températures différentes. Il faut donc déterminer pour chaque solution le coefficient de température.

a. *Réfraction.* — Lorsqu'on élève la température d'un liquide ou d'une solution, son indice de réfraction diminue. La loi de variation de n avec t n'est pas linéaire et peut se représenter par une formule parabolique à deux ou trois termes. Le coefficient de température $\frac{dn}{dt}$ sera donc toujours négatif et ne sera pas constant.

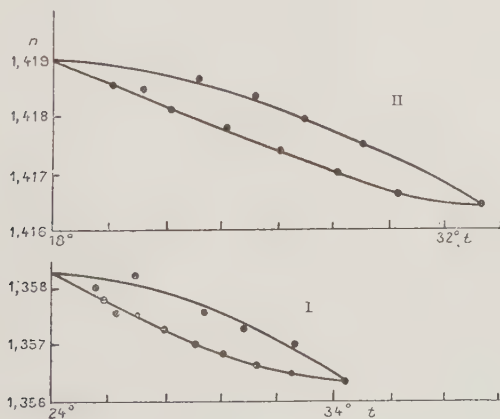
Lorsque l'action de la source de chaleur aura cessé, le thermomètre plongé dans la solution continuera à monter encore très lentement, puis deviendra stationnaire avant de redescendre. Si l'on suit la marche de l'indice pendant le refroidissement on voit qu'il augmente suivant une loi parabolique, mais il y a dans cette période un retard entre les indications du thermomètre et celles de l'appareil par rapport aux valeurs de l'indice observées dans la période d'échauffement; pour une même température, on trouvera toujours un indice plus grand à l'échauffement qu'au refroidissement.

(¹) A cet effet, j'ai corrigé les indications de l'un d'eux de l'erreur systématique entre les deux appareils (erreur qui, nous le verrons, est environ de 0,0001 à 0,0002 pour une même température). Lorsque la cinquième décimale était supérieure ou égale à 5, j'ai forcé la quatrième d'une unité.

Voici quelques résultats obtenus avec le réfractomètre de Féry sur de l'eau et de l'alcool et sur deux solutions :

Solution $\frac{\text{Az O}^3\text{Na}}{\text{H}^2\text{O}}$ (fig. 14, I).		Solution $\frac{\text{Ca Cl}^2}{\text{H}^2\text{O}}$ (fig. 14, II).		H^2O (fig. 15, III).		$\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$ (fig. 15, IV).	
$t.$	$n_D.$	$t.$	$n_D.$	$t.$	$n_D.$	$t.$	$n_D.$
⁰		⁰		⁰		⁰	
24,0	1,3583	18,0	1,4190	17,0	1,3333	16,8	1,3633
27,0	81	23,0	86	19,0	33	19,2	24
29,5	74	25,0	83	21,5	30	21,2	19
30,8	71	27,0	79	24,0	29	23,8	10
32,5	68	29,0	74	27,0	26	25,9	1,3599
34,1	61	33,2	63	30,2	22	28,5	86
32,4	63	30,0	66	31,5	18	26,0	95
31,2	65	28,0	70	28,4	21	24,0	1,3603
30,0	67	26,0	74	26,2	23	22,2	11
29,0	69	24,0	78	23,7	26	20,3	19
28,0	71	22,0	81	21,6	28	18,8	26
26,5	75	19,0	85	19,0	31	16,5	34
26,0	78	17,5	89	17,2	32		
25,5	80						

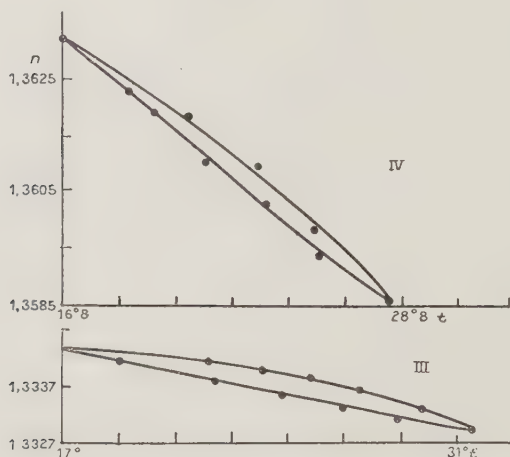
Fig. 14.



Les courbes (fig. 14 et 15) représentent ce phénomène et permettent de tirer les conclusions suivantes :

1° Cet effet de retard paraît général pour tous les liquides simples ou complexes. Il s'explique, à mon avis,

Fig. 15.



par une inégalité dans la répartition des températures, la cuve centrale s'échauffant moins vite et se réchauffant au contraire plus lentement qu'elle ne devrait le faire à cause du mode de chauffage par l'extérieur. Cet effet tend bien en réalité à disparaître quand on revient à la température ambiante; mais en somme, à cause de la variation de la température extérieure dans la plupart des cas, il est, en général, impossible de dire si l'état initial correspond à l'état final ou s'il y a un résidu; un effet résiduel ne pourrait d'ailleurs être dû qu'au verre;

2° Le retard maximum paraît plus grand pour une solution saline que pour un liquide simple, attestant sans doute ainsi l'influence du corps dissous;

3° Malgré la complexité de ces résultats, il sera néanmoins possible de définir pratiquement un coefficient de variation de l'indice avec la température.

L'expérience montre, en effet, que, si l'on joint par une droite les deux points extrêmes du cycle, cette droite re-

présente, aux erreurs près admises dans les mesures, la variation moyenne de l'indice; il sera suffisant de considérer le coefficient de température moyen défini par le coefficient angulaire de cette droite. La manière la plus simple et la plus rapide de déterminer ce coefficient sera d'utiliser la période d'échauffement de la solution;

4° L'eau est le liquide qui varie le moins d'indice avec la température : les solutions salines aqueuses auront donc un coefficient de température supérieur à 0,0001 par degré centigrade; de même pour les solutions alcooliques on aura $\frac{dn}{dt} > 0,0004$. On voit donc combien il est important de n'opérer que lorsque le régime calorifique est bien assuré et bien défini.

b. Dispersion. — Si l'on ne peut dire d'une manière absolue que la dispersion ne change pas avec la température, on peut certainement affirmer que pour des écarts assez faibles de température (8° à 24°) la variation est peu sensible.

Le Tableau suivant obtenu avec le réfractomètre de Pulfrich en fournit une preuve :

Corps.	<i>t.</i>	<i>n_D</i> .	Dispersions.		
			D — C.	F — D.	G' — D.
H ² O	18,6	1,3330	0,00183	0,00411	0,00732
»	14,9	1,3333	182	411	732
»	10,1	1,3337	183	411	733
C ² H ⁶ O	15,2	1,3639	0,00176	0,00431	0,00779
»	11,5	1,3653	178	433	781
Solution Na Cl	18,2	1,3679	0,00217	0,00498	0,00897
<i>p</i> = 20 pour 100.	8,5	1,3692	218	500	898
Solution SO ⁴ Am ²	15,0	1,3917	0,00209	0,00474	0,00841
<i>p</i> = 38,37 pour 100...	9,3	1,3925	211	475	843
Solution KI.	18,8	1,3854	0,00281	0,00671	0,01232
<i>p</i> = 32,06 pour 100...	15,0	1,3860	283	673	1231
»	10,1	1,3867	281	672	1229
Solution Al ³ Cl ⁶	18,8	1,3757	0,00224	0,00509	0,00911
<i>p</i> = 13,86 pour 100...	15,0	1,3762	225	511	911
»	10,1	1,3766	225	511	911

L'explication de ce résultat est assez simple. Les variations des indices avec la température pour deux radiations, même aux limites du spectre visible, sont peu distinctes et leur différence, qui représente la variation de la dispersion, ne peut donc être que très petite pour de faibles écarts de température.

7. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DU RÉFRACTOMÈTRE DE FÉRY AU POINT DE VUE DE LA RÉFRACTION. — Pour déterminer un grand nombre d'indices de réfraction, il était indiqué d'employer le réfractomètre à lecture directe, en ayant soin, d'ailleurs, de vérifier son exactitude pour toute l'étendue de sa graduation. J'ai pu ainsi faire une comparaison intéressante entre les diverses méthodes décrites précédemment.

a. Comparaison du réfractomètre de Féry et du réfractomètre de Pulfrich. — Ainsi que je l'ai déjà indiqué, dans l'emploi du réfractomètre de Pulfrich, il y a lieu d'écarter un certain nombre de causes d'erreur. Il faut se méfier, en particulier, de l'évaporation de la solution, et, ainsi que le montre l'exemple suivant, cet inconvénient ne paraît pas exister avec l'appareil de Féry :

Temps	Féry.		Pulfrich.		
	<i>t.</i>	<i>n_D.</i>	<i>t.</i>	<i>n_D.</i>	
31 août 1905.					
1 ^h 30 ^m { 1.30..	18,5	1,3609	18,4	1,3609	} cuves ouvertes.
3....	18,5	1,3608	18,5	1,3612	
1 ^h 45 ^m { 4.45..	18,6	1,3608	18,6	1,3614	} cuves fermées.

Ce défaut corrigé, j'ai pensé que la façon la plus rigoureuse de comparer les deux appareils était de les amener aussi exactement que possible à la même température, de façon à ne faire intervenir que très peu ou pas du tout l'influence du coefficient de température. A cet effet le même courant d'eau circulait constamment dans les deux appareils. Malgré cela, bien que les thermomètres de chaque appareil marquassent la même température dans

l'eau de sortie, je n'arrivais pas au même état calorifique stationnaire dans chaque appareil, même après une heure d'attente.

Quelle que soit la cause de cette anomalie, le liquide placé dans la cuve du réfractomètre de Féry obéit suffisamment vite à l'action du courant d'eau; quelques centimètres cubes de liquide sont nécessaires pour la mesure. Au contraire, si l'on opère à la température ambiante, on peut prendre plus de liquide : lorsqu'on a obtenu l'équilibre de température, une petite variation sur la température dans le réfractomètre de Féry aura beaucoup moins d'influence que dans le réfractomètre de Pulfrich qui contient peu de liquide; c'est ce que l'expérience confirme.

Voici quelques résultats obtenus avec ce mode opératoire :

Corps.		Pulfrich (1).		Féry.		n_D Pulfrich ramené à t' .
		t .	n_D .	t' .	n_D .	
	Pour 100	⁰		⁰		
H ² O.....		8,6	1,3338 ₂	10,0	1,3337	1,3338
C ² H ⁶ O.....		8,0	1,3666 ₂	9,0	1,3663	1,3662
Solution Na Cl.....	20	8,5	1,3691 ₇	10,0	1,3690	1,3690
» Al ³ Cl ⁶	13,86	8,0	1,3767 ₆	10,0	1,3767	1,3765
» Ca Cl ²	33,07	8,1	1,4203 ₇	9,0	1,4203	1,4202

Les mesures faites avec le réfractomètre de Pulfrich ont été, bien entendu, corrigées de l'erreur systématique due à la non-coïncidence des zéros du vernier et du cercle gradué (2).

Les comparaisons ne sont d'ailleurs pas moins bonnes

(1) J'indique en caractères plus petits le 5^e chiffre décimal de l'indice donné par les tables. Il n'a aucune autre signification que celle d'une simple indication permettant de forcer ou non le 4^e chiffre.

(2) Les indices et dispersions du verre très réfringent du réfractomètre de Pulfrich (flint dense Schott, d'Iéna) sont, pour le modèle employé :

No.	C — D.	D — Tl.	D — F.	D — G'.
1,6210	0,00488	0,00549	0,01227	0,02274

quand on opère à des températures plus élevées en déterminant avec soin le coefficient moyen de température et en faisant la correction nécessaire.

Corps.		Pulfrich.		Féry.		n_D Pulfrich ramené à t' .
		$t.$	$n_D.$	$t'.$	$n_D.$	
H^2O	Pour 100	0		0		
		18,6	1,33303	19,5	1,3329	1,3329
Solution KCl.....	23,57	18,6	1,36607	19,6	1,3660	1,3659
» Ba Cl ²	19,54	18,7	1,36571	18,7	1,3658	1,3657
» Ca Cl ²	33,07	18,4	1,41857	20,5	1,4182	1,4181
» Al ² Cl ⁶	14,40	18,7	1,37667	18,2	1,3767	1,3766
» Sn Cl ⁴	20,67	18,6	1,36093	18,2	1,3609	1,3609
» K ⁴ Fe Cy ⁶ ..	13,23	18,2	1,31603	18,2	1,3610	1,3610

Si remarquable que soit cette concordance de résultats j'ai cru utile de vérifier, par comparaison avec la méthode d'autocollimation, que la constante de l'appareil de Féry est bien la même dans toute l'étendue de sa graduation.

b. Vérification du réfractomètre à l'aide de la méthode d'autocollimation. — J'ai d'abord mesuré les constantes optiques du verre de la cuve du réfractomètre (crown léger Parra-Mantois, de Paris).

$N_D.$	$A' - D.$	$C - D.$	$F - D.$	$G' - D.$
1,5126	0,00559	0,00257	0,00612	0,01106

D'ailleurs la cuve dont je m'étais servi initialement ayant été mise, au bout de quelque temps, hors d'usage, j'ai fait de nouvelles déterminations avec la deuxième cuve, de même verre, pour m'assurer que les anciennes mesures correspondaient bien aux nouvelles, pour des liquides identiques.

Pour avoir les indices de quelques liquides par la méthode d'autocollimation j'ai utilisé le verre suivant (flint lourd Parra-Mantois) :

$N_D.$	$C - D.$	$F - D.$	$G' - D.$
1,6159	0,00481	0,01201	0,02219

Le Tableau suivant donne les indices obtenus par la méthode absolue et par le réfractomètre de Féry, à la même température :

Corps.	$t.$	$\frac{dn}{dt}$	Méthode d'auto- collimation.	Réfracto- mètre de Féry.
	⁰			
H ² O.....	20,0	—0,00010	1,3329	1,3330
Solution Zn Br ²	20,0	—0,00026	1,4111	1,4111
» S ² O ³ Na ² ..	20,9	—0,00019	$\left\{ \begin{array}{l} 1,4322 \\ 1,4320 \end{array} \right\}$	1,4320

CHAPITRE II.

Mesure des densités. Titrage des dissolutions.

1. MESURE DES DENSITÉS. — Je n'insisterai pas beaucoup sur le principe des diverses méthodes que j'ai employées, entre autres : méthode du flacon, méthode de la balance aérothermique de Collot; elles sont trop classiques pour qu'il soit utile de les décrire longuement. J'indiquerai néanmoins quelques détails qui ont leur importance pour montrer que j'ai toujours réalisé les mesures de densité à une température aussi voisine que possible de la température à laquelle les indices ou la dispersion étaient déterminés.

a. Méthode du flacon. — Elle a été surtout employée lorsque je me servais du réfractomètre de Pulfrich pour mesurer les indices. Les flacons employés avaient une capacité d'environ 11^{cm³}. Ils étaient placés dans un vase qui recueillait l'eau des conduites lorsqu'elle avait circulé autour du prisme du réfractomètre et à l'intérieur de la cuve à liquides.

Un thermomètre plongé dans ce vase indiquait une température toujours très voisine de celle de la cuve du réfractomètre (écart maximum 0°,3 à 0°,5). J'ai utilisé cette méthode pour vérifier la seconde, chaque fois que

l'on pouvait craindre, malgré les précautions prises, l'influence de l'évaporation.

Toutes corrections faites, la densité vraie (l'eau considérée à $+4^{\circ}$) est connue avec une approximation de 1 à 2 unités du quatrième ordre décimal ⁽¹⁾.

b. Méthode de la balance aérothermique. — Elle a été principalement appliquée lorsque le réfractomètre de Féry était employé pour la mesure de l'indice. On sait qu'avec cette balance, on peut avoir directement la densité d'un liquide par rapport à celle de l'eau à la même température, prise comme unité. Si la température vient à varier, il est nécessaire de faire des corrections pour tenir compte de cette variation, car le flotteur en verre de volume connu et très voisin de 10 cm^3 ne déplace un poids d'eau défini qu'à une température également définie. Pour éviter tout calcul, j'ai la plupart du temps opéré comme suit. Pour faire les déterminations de l'indice et de la densité à des températures identiques et peu variables pendant un long laps de temps, j'ai disposé les appareils dans une cave. Cette cave avait, au cours de l'année, plusieurs régimes assez réguliers de température pendant lesquels j'ai surtout expérimenté. J'ai également travaillé dans le laboratoire dans une salle où l'on pouvait retrouver ces régimes de températures de 13° , 15° , 18° et 22° . Pour chaque température précitée, j'avais fait construire un flotteur spécial en verre plein qui, dans l'eau, avait toujours sa poussée compensée par le premier cavalier, pesant 10^6 environ ⁽²⁾.

De la sorte, j'avais toujours directement, à chacune de

⁽¹⁾ La densité vraie D est donnée par : $D = D_1 d - \alpha (D_1 - 1)$, D_1 , densité approchée, d , densité de l'eau à t° ; $\alpha = 0,00129$. La correction sur les poids n'intervient pas.

⁽²⁾ Il suffisait d'enlever un peu de verre au flotteur en le limant, ce qui changeait son volume; néanmoins, en agissant sur le fil de platine, le poids du flotteur augmenté de celui du fil restait constant.

ces températures, la densité des solutions en supposant la densité de l'eau égale à 1. J'en déduisais, à l'aide des tables de densité de l'eau à diverses températures, la densité vraie avec une erreur absolue dont la valeur moyenne était 0,0003, la limite inférieure 0,0002 et la limite supérieure, plus rarement atteinte, 0,0005. La balance fut, d'ailleurs, vérifiée au milieu de mes mesures.

Les flacons contenant les solutions étaient laissés un certain temps dans la salle de mesures. De sorte que la température s'équilibrait parfaitement, et, au moment de la détermination de la densité, il suffisait de prendre la température dans l'éprouvette contenant le liquide et le flotteur : on la contrôlait au besoin à l'aide de thermomètres plongeant dans des flacons pleins d'eau qui séjournaient dans la pièce. J'ai toujours ramené la valeur de l'indice à la température qui correspondait à la détermination de la densité.

2. TITRAGE DES SOLUTIONS. — Le titrage des dissolutions est une opération délicate. Seuls les titrages par pesée directe du corps dissous et de la dissolution permettent d'avoir une grande précision. Il est malheureusement parfois difficile d'opérer ainsi, car on n'a pas toujours des corps bien définis (qu'ils soient anhydres ou cristallisés) ni très purs, ni très secs. J'ai employé ce procédé de titrage chaque fois qu'il a été possible de le faire.

Pour effectuer ces pesées, j'ai employé, suivant la quantité de matière mise en jeu : une balance de Deleuil de 10^{kg} au centigramme, une balance Collot de 1^{kg} au $\frac{1}{10}$ de milligramme ; j'ai utilisé également, pour faire quelques vérifications, le modèle, que Curie avait fait récemment réaliser, de 3^{kg} sensible au milligramme, modèle d'une utilité incontestable pour la préparation de solutions titrées. Dans toutes mes autres déterminations, je me suis servi

avec le plus grand profit d'une balance Curie de 200g, sensible à 0^{mmg}, 1, précieuse à cause de la rapidité avec laquelle elle permet de faire une pesée, même d'un corps absorbant l'humidité.

Une première opération nécessaire, dans tous les cas d'ailleurs, est de procéder à une purification ultime de la matière, achetée déjà chimiquement pure. En général, pour les sels, il suffit de procéder à quelques cristallisations successives. Mais parfois, même après un pareil traitement, on n'arrive pas rigoureusement au même résultat si l'on titre, en solution, l'acide ou la base du sel. Cela peut provenir : d'une incertitude souvent très différente sur le titrage de l'acide ou celui de la base ; d'une impureté qui résiste à la purification (¹), et il est heureux, à ce point de vue, que l'indice de réfraction soit une constante physique assez peu sensible à une telle influence ; enfin, on peut supposer que la solution est légèrement décomposée ou dissociée chimiquement, à moins que des combinaisons plus ou moins stables ne s'y forment à l'état soluble.

Dans le cas d'un titrage par pesée, j'opérais sur un volume de 50^{cm³} environ, lorsqu'il s'agissait de réaliser une seule solution d'un corps. Lorsque je voulais faire plusieurs solutions d'un même corps, j'opérais en prenant une solution type. Lorsque je me proposais de partir de la solution saturée d'un sel, je restais, en réalité, pour la solution type, un peu au-dessous de la concentration maximum, car les solutions salines saturées sont trop

(¹) Pour ne donner qu'un exemple, le sulfate de cuivre chimiquement pur du commerce est acide ; alors que le rapport calculé

$$\frac{\text{SO}_4}{\text{Cu}} = 1,52,$$

un échantillon de SO_4Cu pur a donné 1,58, et bien essoré et desséché 1,52 ; un autre échantillon m'a donné : première cristallisation, 1,65, quatrième cristallisation, 1,57.

difficiles à manier par ce fait qu'elles abandonnent facilement le sel dissous, même s'il n'y a pas d'abaissement sensible de température.

Cette solution initiale était préparée en assez grande quantité et titrée, s'il était possible, par pesée directe du sel et de la dissolution, sinon par un procédé analytique. Le titre était vérifié par une évaporation lente à siccité d'un certain poids de la solution pour un sel anhydre ou bien par une analyse chimique faite sur un certain poids de la solution, ce qui est plus précis que d'opérer sur un certain volume.

Autant de solutions intermédiaires étaient obtenues en mélangeant à 10, 20, 30, ... parties de la solution type, 90, 80, 70, ... parties d'eau (ou de solvant, si la dissolution initiale avait été faite dans un autre liquide que l'eau). Ce mélange était fait à l'aide de burettes, et l'on pouvait s'en tenir à l'opération faite en volume, qu'on amenait, par connaissance de la densité, à être équivalente à l'opération faite en poids. Cette dernière manière d'opérer est néanmoins la plus précise et, malgré sa longueur, je l'ai souvent employée.

Le Tableau suivant montre, pour des solutions de KCl, le faible écart entre les résultats des deux manières d'opérer :

Titrage de la solution type de KCl.

		Pour 100.	
1 ^o Titrage par pesée directe	Poids de KCl dissous.	201,29	24,25
	» la solution..	830,00	
2 ^o Titrage par évaporation	Poids de la solution .	11,6874	24,25
	» KCl	2,8346	
	Poids de la solution .	11,6742	24,30
	» KCl	2,8370	

Titre adopté (*moyenne*) : 24,26 pour 100.

Solutions dérivées.

Dans la colonne 1 se trouvent les volumes de la solution-type v ; la colonne 2 contient les titres des dissolutions dérivées d'après les pesées directes, la colonne 3, les titres d'après le volume et la densité d , par application de la relation :

$$\text{titre de la solution dérivée} = 24,26 \frac{v d}{v d + (100 - v) d'},$$

d' densité du solvant.

1.	2.	3.	1.	2.	3.
	Pour 100.	Pour 100.		Pour 100.	Pour 100.
cm ³			cm ³		
10	2,77	2,78	60	15,42	15,43
20	5,49	5,48	70	17,74	17,74
30	8,10	8,09	80	19,97	19,97
40	10,61	10,61	90	22,14	22,14
50	13,06	13,06	100	24,26	

Il y a lieu de dire ici que le *titre* précédemment considéré est donné par la *teneur en grammes de sel pour 100^e de la solution*. Mais nous le représenterons aussi, par la suite, par la *concentration en grammes de sel par litre de solution*, ou encore en molécules-grammes par litre⁽¹⁾.

J'opérais, en général, sur un poids total de 100^e pour chaque solution : je diminuais ainsi les chances d'erreur. Il y a lieu de bien faire attention à ce que les liquides soient intimement mélangés et il y a lieu d'agiter quelque temps la solution dérivée pour activer et assurer le mélange. Il faut se méfier également des différences de concentration amenées par des variations de température ou par évaporation. Je n'opérais, en général, que dans des flacons fermés par des bouchons rodés à l'émeri; mais cette précaution est tout juste suffisante si l'on a, par exemple, des solutions alcooliques, et il ne faut pas s'y fier, d'une manière absolue; dans le cas de certaines dis-

(1) Il est facile de passer d'une définition à l'autre. Si p est le titre, c'est-à-dire le nombre de grammes du corps dissous dans 100^e de solution de densité D , la concentration est $10pD$ grammes de sel par litre de solution.

solutions aqueuses. Aussi n'ai-je jamais opéré qu'avec des dissolutions récemment préparées.

La précision obtenue sur la concentration ne peut guère être fixée que dans chaque cas particulier. Elle peut atteindre quelques dix-millièmes ou $\frac{4}{1000}$ dans le cas de la pesée directe. Elle est bien moindre dans le cas de l'analyse chimique, de l'ordre de quelques millièmes, pour les meilleurs dosages ⁽¹⁾. Souvent elle est bien inférieure et quelquefois elle atteint péniblement 1 pour 100.

Il y a lieu de conclure que la concentration d'une solution est moins bien connue que son indice ou sa densité et que la plus grande erreur dans mes résultats vient de la détermination de cette dernière grandeur lorsque j'ai dû avoir recours à l'analyse chimique.

DEUXIÈME PARTIE.

ÉTUDE DE LA RÉFRACTION DES SOLUTIONS ET DES CORPS DISSOUS.

CHAPITRE I.

Lois générales exprimant la relation entre l'indice de réfraction d'un corps et sa densité.

1. LOI DE GLADSTONE (Beer et Landolt) $\frac{n-1}{d} = \text{const.}$
(69). — Si l'on admet cette hypothèse, qu'un milieu transparent est constitué par des molécules réfringentes réparties dans un milieu identique à l'éther du vide, l'excès de l'indice de réfraction du milieu sur celui du vide, $n - 1$, est nécessairement proportionnel au nombre de molécules,

(1) Voir dans le Tableau, p. 82, les erreurs relatives sur la concentration pour KCl et SO⁴H².

donc à la densité d du corps. Comme d'ailleurs le volume spécifique $\nu = \frac{1}{d}$, on a aussi bien : $(n-1)\nu = \text{const.}^{(1)}$.

On peut encore envisager cette loi comme la conséquence de la considération théorique suivante : le *retard optique*, apporté à la propagation de la lumière par la matière d'indice n , par rapport au vide, est $(n-1)e$, pour une épaisseur e de cette matière traversée par les rayons lumineux. Pour une substance homogène, de densité d , où les molécules sont supposées symétrique-

(¹) Sans compter la formule $\frac{n^2-1}{d} = \text{const.}$, aujourd'hui considérée comme insuffisante, de nombreux auteurs en ont proposé d'autres plus ou moins empiriques dont les résultats ne sont pas plus simples que ceux obtenus par les lois de Gladstone et de Lorentz.

Formules de Ketteler (91), (92) :

1° $\frac{n^2-1}{d}(1-\beta d-\gamma d^2-\delta d^3-\varepsilon d^4) = C$; d , densité; β , γ , δ , ε , constantes.

2° $(n^2-1)(\nu-\beta) = C(1-\alpha e^{-kt})$; $\nu = \frac{1}{d}$, volume spécifique de la substance à la température t ; β , partie du volume ν réellement occupée par la matière; C , α , k , constantes.

3° $\frac{n^2-1}{n^2+1} \frac{1}{x} \frac{1}{d} = \text{const.}$; x étant un nombre à déterminer empiriquement pour chaque substance.

Formule d'Hibbert (82) : $(n^2-1)(\nu-\beta) = \text{const.}$

Formule de Johst (87) : $\frac{\sqrt{n^2-1}}{d} = \text{const.}$

Formule d'Eykman (57) : $\frac{n^2-1}{n^2+0,4} \frac{1}{d} = \text{const.}$

Formule d'Edwards (56) : $\frac{n-1}{nd} = \text{const.}$, etc..

Je dois dire que, dans mes recherches, la formule

$$\frac{n^2-1}{(n^2+1)d} = \text{const.}$$

m'a parfois donné des résultats qui, à l'ordre de grandeur près, mènent aux mêmes conclusions que la loi de Lorentz (voir p. 99).

ment réparties, on peut considérer que, dans un cylindre de longueur e et de section normale s , le nombre des molécules de masse M a pour valeur : $m = \frac{sed}{M}$. Donc :

$$(n-1)e = \frac{n-1}{d} \frac{mM}{s} \quad \text{ou} \quad \frac{n-1}{d} = (n-1) \frac{e}{m} \frac{s}{M}.$$

Comme pour une même surface s , m variera proportionnellement à e , $\frac{n-1}{d}$ sera constant pour un même corps.

2. LOI DE LORENZ (101) ET DE LORENTZ (102) :

$$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = \text{const.}$$

— Dans un premier Mémoire, Lorenz avait cherché, en s'appuyant sur une théorie personnelle de la lumière, à établir une relation entre n et d à diverses températures et pour des états physiques différents. Il n'avait pour cela tenu compte que de l'indice de réfraction absolu, réduit à une longueur d'onde infiniment grande, et avait trouvé que, pour les corps isotropes, cette quantité, désignée par A , était donnée par l'équation

$$\frac{A^2-1}{A^2+2} v = P \left(1 - \frac{\alpha^2}{v^2} \right),$$

v étant le volume de l'unité de poids du corps, P et α des constantes pour les variations de température et de volume. Lorenz admettait d'ailleurs que les corps étaient composés de molécules séparées par des intervalles dans lesquels la vitesse de la lumière égalait celle qu'elle a dans le vide, intervalles non influencés par les variations de t et de v .

Ce résultat ne dépend pas de la forme de la molécule et, pour en tenir compte, Lorenz a reconnu que le calcul ne donnait de résultat simple que dans le cas de mo-

lécules sphériques; il a trouvé pour l'indice n , correspondant à une longueur d'onde quelconque λ , la relation

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \nu = \frac{n'^2-1}{n'^2+2} \nu' \left(1 + \frac{n'^2-1}{n'^2+2} \frac{16 \pi^2 \varepsilon^2}{5 \lambda^2} \right),$$

en supposant que la vitesse de la lumière est toujours la même à l'intérieur des surfaces sphériques qui limitent les molécules, en appelant n' l'indice de réfraction de la molécule, ν le volume de l'unité de poids du corps, ν' le volume de l'unité de poids des molécules de rayon ε .

La constance du premier membre de l'équation, établie par l'expérience, permet à Lorenz de conclure que les propriétés optiques des molécules sont, à un degré remarquable, indépendantes des variations de température, de poids spécifique et d'état physique.

Lorentz (103) déduit une relation identique en s'appuyant sur la théorie électromagnétique de la lumière. Plus tard, le même savant établit la formule $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ dans la théorie des électrons. Nous verrons plus loin, à la page 149, la démonstration de la formule de Lorentz dans cette nouvelle théorie.

On peut cependant, en s'appuyant sur les idées de Clausius et de Sir W. Thomson relatives aux diélectriques, donner une démonstration très rapide de la loi de Lorentz. Cette démonstration a été indiquée récemment par M. Sagnac (120).

Clausius suppose qu'un diélectrique est formé d'un ensemble de petites sphères conductrices représentant les particules matérielles, séparées par des intervalles vides de matière.

Considérons une sphère diélectrique de volume V contenant un grand nombre de sphères conductrices élémentaires, placée dans un champ électrique. Le volume total de ces sphères est gV si g est la fraction de l'unité de volume du diélectrique occupée par l'ensemble des sphères

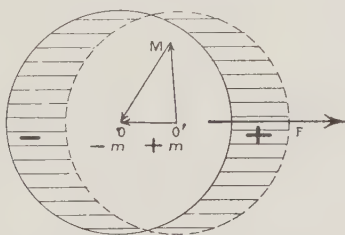
élémentaires que renferme cette unité de volume. Chaque sphère élémentaire, dont le rayon est considéré comme petit vis-à-vis de ses distances aux sphères voisines, s'électrise par influence; elle acquiert un *moment électrique* élémentaire qu'on peut calculer comme si cette sphère existait seule dans le champ électrique F *supposé uniforme* dans un volume comparable à celui de la sphère élémentaire. On démontre que le moment élémentaire d'une sphère conductrice a pour valeur $\frac{3}{4\pi} F$ par unité de volume⁽¹⁾. Pour la sphère diélectrique le moment sera donc

$$(1) \quad M = \frac{3}{4\pi} F g V.$$

(1) En effet :

La couche électrique d'influence prise par une sphère dans un champ uniforme F est une *couche de glissement* ainsi définie : on imagine

Fig. 15 a.



le volume v de la sphère uniformément électrisé; soit ρ la densité cubique de cette électrisation; la quantité d'électricité totale est

$$m = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho,$$

si r désigne le rayon de la sphère. On suppose la sphère O ainsi électrisée négativement (charge $-m$) et l'on imagine une seconde sphère identique mais positive (charge $+m$) obtenue en faisant glisser très peu la première sphère, le centre O venant en O' dans le sens du champ influençant F . Pour que la couche d'influence définie par la superposition des deux sphères positive et négative représente la couche produite par l'influence, il faut qu'elle produise en un point M quelconque

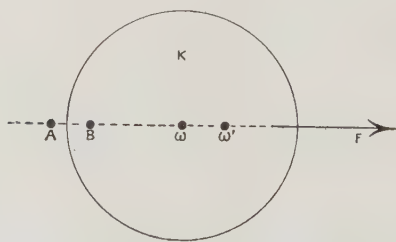
La théorie des diélectriques de Sir W. Thomson, où le diélectrique est considéré comme continu et caractérisé par sa constante diélectrique K , conduit d'autre part à la valeur du moment ⁽¹⁾

$$(2) \quad M = \frac{3}{4\pi} F \frac{K-1}{K+2} V.$$

de l'intérieur de la sphère un champ $-F$ égal et opposé au champ influençant de manière que le champ soit nul partout à l'intérieur de la sphère. Or la masse négative agit seulement par la masse $\frac{4}{3}\pi \overline{OM}^3 \rho$ intérieure à la sphère de rayon OM et produit en M le champ $\frac{4}{3}\pi \overline{MO} \cdot \rho$ dirigé suivant MO . La masse positive produit de même le champ $\frac{4}{3}\pi \overline{O'M} \cdot \rho$ dirigé suivant $O'M$. La couche de glissement produit donc en M le champ résultant des deux précédents, c'est-à-dire $\frac{4}{3}\pi \overline{O'O} \cdot \rho$ dirigé suivant $O'O$, c'est-à-dire en sens contraire de F . Il faut que ce champ ait la grandeur de F . Donc $\overline{O'O} \rho = \frac{3}{4\pi} F$. Enfin le moment de la sphère est celui du double point (O, O') formé par les masses $-m$ et $+m$ distantes de $\overline{OO'}$; c'est $m \cdot \overline{OO'}$, et, par unité de volume, c'est $\overline{OO'} \cdot \rho$, donc $\frac{3}{4\pi} F$.

(1) Une sphère formée d'un diélectrique de constante spécifique K et placée dans un champ électrique inducteur uniforme F se polarise

Fig. 15 b.



de manière à se recouvrir d'une couche superficielle de polarisation qu'on peut représenter par une couche de glissement comme dans le cas d'une sphère conductrice. Le double point électrisé équivalent pour les actions électriques à la couche d'influence est formé par une masse $-\mu$ placée au centre ω de la sphère et une masse $+\mu$ placée au

On a donc, en identifiant les deux valeurs (1) et (2) de M :

$$g = \frac{K-1}{K+2} \quad (1).$$

Si le diélectrique est comprimé ou dilaté sans changement de température, et si l'on admet qu'il reste formé des mêmes particules élémentaires seulement plus rapprochées ou plus écartées, il y a simplement variation de g proportionnellement à la densité d du diélectrique. Le rapport

$$u = \frac{g}{d} = \frac{K-1}{K+2} \frac{1}{d}$$

demeure constant. La constante u de Clausius représente le volume total de sphères élémentaires qui se trouvent dans l'unité de masse du diélectrique.

Si l'on considère avec Maxwell que, pour une longueur d'onde infinie,

$$(3) \quad K = n^2,$$

centre ω' de la sphère transportée de $\omega\omega'$ dans le sens du champ F . Comme pour une sphère conductrice on démontre que ce double point produit, à l'intérieur de la sphère, un champ uniforme de sens $\omega\omega'$ et de grandeur $\frac{4}{3} \pi \overline{\omega'\omega} \rho = \frac{\mu \overline{\omega'\omega}}{r^3}$, r étant le rayon de la sphère.

Au point A sur le diamètre $\omega\omega'$ à l'extérieur et près de la sphère le double point produit le champ $\frac{\mu}{A \omega^2} = \frac{\mu}{A \omega'^2} = \Delta \frac{\mu}{r^2} = \frac{2 \mu}{r^3} \Delta r = \frac{2 \mu \overline{\omega'\omega}}{r^3}$.

Exprimons que le flux d'induction se conserve de A où le champ est $F + \frac{2 \mu \overline{\omega'\omega}}{r^3}$ en B , point intérieur voisin de A , où le champ est $F - \frac{\mu \overline{\omega'\omega}}{r^3}$. On a :

$$F + \frac{2 \mu \overline{\omega'\omega}}{r^3} = K \left(F - \frac{\mu \overline{\omega'\omega}}{r^3} \right).$$

D'où, pour le moment de la sphère de volume $V = \frac{4}{3} \pi r^3$, la valeur

$$M = \mu \overline{\omega'\omega} = \frac{3}{4 \pi} V \frac{K-1}{K+2} F.$$

(1) La formule dite de *Clausius-Mossotti* dérive de celle-ci; elle donne $K = \frac{1+2g}{1-g}$.

on a alors la formule

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d} = \text{const.}$$

3. LOI DES MÉLANGES. — Si l'on considère un liquide d'indice n_1 , dont on mélange un volume v_1 à un volume v_2 d'un autre liquide d'indice n_2 sans action chimique possible, on peut penser que l'indice n_0 du mélange des liquides sera donné par la formule suivante, tirée de la règle d'alliage :

$$(4) \quad (n_1 - 1) v_1 + (n_2 - 1) v_2 = (n_0 - 1) (v_1 + v_2).$$

Mais en réalité, il n'en est rien, car le volume V du mélange est en général supérieur ou inférieur à la somme des volumes v_1 et v_2 .

Wallot (138) paraît être le premier qui ait établi théoriquement la véritable loi. Ainsi que je le démontrerai, elle découle de la relation

$$(5) \quad n - 1 = n_e - 1 + n_s - 1,$$

n étant l'indice du mélange, n_e et n_s les indices des corps à l'état mélangé. En multipliant (5) par V et en admettant la validité de la loi de Gladstone, on a :

$$\begin{aligned} (n - 1) V &= (n_e - 1) V + (n_s - 1) V, \\ (n_e - 1) V &= (n_1 - 1) v_1, \quad (n_s - 1) V = (n_2 - 1) v_2, \end{aligned}$$

v_1 et v_2 étant les volumes occupés à l'état ordinaire par les corps dont les indices sont, à cet état n_1 et n_2 ,

$$(6) \quad (n - 1) V = (n_1 - 1) v_1 + (n_2 - 1) v_2 \quad (1),$$

(1) Dans le cas d'une contraction, le coefficient de contraction c étant égal à $c = \frac{v_1 + v_2 - V}{v_1 + v_2}$, la formule (6) peut s'écrire

$$(n_0 - 1) \frac{V}{1 - c} = (n_1 - 1) v_1 + (n_2 - 1) v_2.$$

ou, si l'on transforme cette formule en y introduisant les poids p_1, p_2 des constituants et $P = p_1 + p_2$ du mélange :

$$(7) \quad P \frac{n-1}{D} = p_1 \frac{n_1-1}{d_1} + p_2 \frac{n_2-1}{d_2}.$$

Si l'on prend comme définition du premier réfringent $\frac{n^2-1}{d}$, ou $\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{1}{d}$, la loi des mélanges pourra avoir encore l'une des deux formes suivantes :

$$(8) \quad P \frac{n^2-1}{D} = p_1 \frac{n_1^2-1}{d_1} + p_2 \frac{n_2^2-1}{d_2},$$

$$(9) \quad \frac{P}{D} \frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{p_1}{d_1} \frac{n_1^2-1}{n_1^2+2} + \frac{p_2}{d_2} \frac{n_2^2-1}{n_2^2+2} \quad (1).$$

La vérification de la loi des mélanges sous la forme (8) est due à Hæk (37), puis à Schrauf (121) qui remplaça l'indice n par la constante A de la formule de Cauchy. Landolt (94) vérifia la formule (7) avec des mélanges d'alcools et d'acides, Damien (41) avec des mélanges d'eau et de glycérine. Wüllner (143) avec des mélanges d'eau et de glycérine, d'alcool et de sulfure de carbone, puis Schütt (122), à l'aide de mélanges d'alcool propylique et de bibromure d'éthylène, confirmèrent ce fait que les écarts observés entre le calcul et l'expérience étaient supérieurs aux erreurs d'observation : la formule (9) leur paraît d'ailleurs plus exacte.

De Kowalski et de Modzelewski (93) confirment les formules (7) et (9) pour des mélanges de C^2H^6O et C^6H^6 , C^2H^6O et $C^6H^5-CH^3$, ou de même que Zitowitsch (37), pour $CHCl^3$ et $C^4H^{10}O$. Leduc (100) trouve que l'égalité (7) est applicable aux mélanges d'eau et d'alcool tandis que Van Aubel (129) montre que les observations de Drude (51) et les siennes (128) sur l'eau et l'acétone ou l'aldéhyde et de Johst (87) sur l'aniline

(1) On trouvera une démonstration de cette formule pages 66 et 151.

et l'alcool ne la vérifient pas. Récemment M^{lle} Ida F. Homfray (85) a cependant trouvé une bonne vérification de la loi des mélanges, en particulier pour l'acétone et l'eau, à l'aide de la formule (9).

Pülfrieh (113) a admis que la variation relative de volume de la dissolution n'est pas égale à la variation relative de l'indice comme le suppose la loi des mélanges. En définissant le coefficient de contraction ou de dilatation c comme nous l'avons déjà fait,

$$c = \frac{v_1 + v_2 - V}{v_1 + v_2},$$

en appelant η le coefficient de variation de l'indice donné par la relation

$$\eta = \frac{(n-1) - (n_0-1)}{n-1},$$

dans laquelle n est l'indice vrai de la dissolution et n_0 l'indice calculé par la formule (4), le coefficient η serait proportionnel au coefficient c ; $\eta = ac$.

La loi des mélanges devient alors, dans le cas d'une contraction de volume,

$$(10) \quad P \frac{n-1}{D} \frac{1-ac}{1-c} = \frac{n_1-1}{d_1} P_1 + \frac{n_2-1}{d_2} P_2.$$

M. Hess (80-81) a montré comment variait le coefficient a avec la température et avec la longueur d'onde. Il a même proposé une modification de cette formule.

J'ai rassemblé dans les Tableaux suivants le résultat d'expériences personnelles sur des mélanges d'eau et d'alcool, d'eau et de glycérine, de chloroforme et d'alcool méthylique, d'alcool méthylique et d'eau.

Volumes pour 100.	Poids pour 100.	$D_{\frac{t}{4}}$.	n_D à t° .	$P \frac{n^2 - 1}{D}$ calculé, observé.	Écart pour 100.	$P \frac{n^2 - 1}{D n^2 + 2}$ calculé, observé.	Écart pour 100.	c .	$\frac{1-c}{1-c'}$.
<i>Eau et alcool, $t^\circ = 22^\circ$.</i>									
100	100	0,7886	1,3604						
90	87,68	0,8234	1,3635	44,17	44,14	0,97	27,10	0,22	0,0169
80	75,98	0,8543	1,3638	42,73	42,58	0,35	26,24	0,60	0,9963
70	64,85	0,8783	1,3631	41,35	41,34	0,03	25,41	0,35	0,9995
60	54,29	0,9014	1,3612	40,12	39,94	0,45	24,63	0,73	0,9974
50	44,16	0,9264	1,3587	38,80	38,72	0,20	23,87	0,57	0,9978
40	34,52	0,9454	1,3548	37,64	37,52	0,20	23,16	0,57	0,9978
30	25,31	0,9613	1,3498	36,47	36,38	0,25	22,48	0,50	0,9975
20	16,50	0,9730	1,3439	35,38	35,34	0,11	21,82	0,22	0,9987
10	8,15	0,9868	1,3379	34,35	34,24	0,32	21,20	0,40	0,9992
0	0	0,9978	1,3328						
<i>Eau et glycérine, $t = 18^\circ$.</i>									
100	100	1,2628	1,4730						
	64,67	1,1665	1,4193	36,01	35,94	0,20	21,64	0,09	0,0113
	53,74	1,1354	1,4028	35,56	35,48	0,22	21,46	0,09	0,9977
	16,13	1,0371	1,3524	34,01	33,98	0,10	20,86	0,05	1,0008
0	0	0,9986	1,3332					34	0,9989
<i>Alcool méthylique et chloroforme ⁽¹⁾, $t = 20^\circ$.</i>									
100	100	0,8314	1,3407						
	75,81	0,9295	1,3556	38,34	38,26	0,20	23,50	0,09	0,0016
0	0	1,4903	1,4484						1,0015
<i>Alcool méthylique et eau, $t = 20^\circ$.</i>									
100	100	0,8314	1,3407						
	23,36	0,9697	1,3400	35,13	35,06	0,20	21,69	0,32	0,0166
0	0	0,9982	1,3330						0,9995

(1) Cet alcool méthylique contenait un peu d'eau; un alcool pur nous a donné à 20° : $n_D = 1,3312$, $D = 0,7963$.

Or, avec les erreurs absolues suivantes sur

n .	D .	Volumes.	Titre.
0,0001	0,0001	0 ^{cm} ³, 02	0, 1

on trouve que l'écart pour 100 observé est de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale maximum ou égal à cette erreur. Par exemple, pour la solution à 75,98 pour 100 d'alcool en poids qui donne le plus grand écart, 0,35 pour 100, on trouve comme erreur possible sur $P \frac{n-1}{D}$ calculé 0,38 pour 100 et sur $P \frac{n-1}{D}$ observé 0,14 pour 100 : l'erreur maximum possible dans la comparaison des nombres est donc 0,52 pour 100 ; sur $\frac{P}{D} \frac{n^2-1}{n^2+2}$ calculé 0,35 pour 100, sur $\frac{P}{D} \frac{n^2-1}{n^2+2}$ observé 0,56 pour 100, soit 0,95 pour 100 alors que l'écart observé est 0,60 pour 100. Il résulte de là que la loi des mélanges est exacte à moins de 1 pour 100, c'est-à-dire aux erreurs d'expérience près. Elle paraît souvent vérifiée avec plus d'exactitude (0,05 à 0,1 pour 100) dans le cas de la loi de Lorentz.

Cependant l'examen des Tableaux précédents ne fait pas ressortir, à première vue, un avantage considérable au profit de la formule de Gladstone ou de celle de Lorentz ; l'une paraît préférable à l'autre dans certains cas. Cette conclusion provient de ce qu'on attribue, en général, d'une manière impropre, le nom de *mélanges* à de véritables dissolutions de liquides.

On doit définir, à mon avis, le mélange de deux liquides comme une association de ces liquides n'entraînant pas de variation de volume. En réalité, lorsqu'on mêle deux liquides, on observe toujours une contraction ou une dilatation si faible qu'elle soit ; on a alors une dissolution.

Si l'on considère les dissolutions présentant une faible contraction ou dilatation (alcool propylique et $C^2H^4Br^2$, c maximum = 0,16 pour 100 ; glycérine et eau, c = 0,3

à 1 pour 100; CH^4O et CHCl^3 , $c = 0, 1$ pour 100) ou celles donnant lieu à une contraction plus forte ($\text{C}^2\text{H}^6\text{O} + \text{H}^2\text{O}$, c maximum = 3 p. 100, $\text{CH}^4\text{O} + \text{H}^2\text{O}$, $c = 2$ pour 100), on peut dire que la loi de Lorentz paraît mieux s'appliquer que la loi de Gladstone aux dissolutions dont le volume varie peu, tandis que les deux lois sont à peu près équivalentes pour les dissolutions donnant lieu à des contractions ou à des dilatations de volume plus importantes.

On peut également remarquer que les grandeurs η et c ne sont pas proportionnelles. Si l'on calcule d'ailleurs l'erreur sur les rapports α et $\frac{1-c}{1-\eta}$, on a par exemple les résultats suivants :

Solutions.	Erreurs pour 100 sur			Erreurs pour 100 sur		
	η .	c .	α .	$1-\eta$.	$1-c$.	$\frac{1-c}{1-\eta}$.
Volume alcool 80.	4,52	2,82	7,34	0,11	0,09	0,20
» » 50.	3,73	2,23	5,96	0,13	0,08	0,21

Il n'y a donc pas lieu d'admettre que dans la formule (10) le terme correctif $\frac{1-c}{1-\eta}$ diffère de l'unité; ceci est encore vrai, aux erreurs d'expérience près.

Ces conclusions sont en somme conformes à celles des expériences les plus récentes, conséquemment faites avec les appareils les plus modernes et les plus précis; cependant bien peu d'auteurs ont indiqué avec quelle approximation la loi des mélanges se vérifie.

CHAPITRE II.

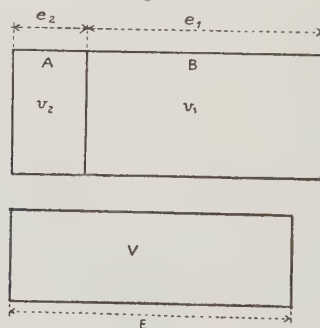
Calcul de l'influence optique ou de l'indice d'un corps dissous.

1. CAS DE LA DISSOLUTION D'UN SEUL CORPS DANS UN SEUL SOLVANT. APPLICATION DE L'HYPOTHÈSE DE GLADSTONE.

— Je me suis presque uniquement appliqué à étudier les dissolutions de corps minéraux (acides, bases, sels), parce que cela m'a d'abord paru la façon la plus simple d'aborder le problème que je m'étais posé : quelle est l'influence de la concentration sur l'indice de la solution ou celui du corps dissous ? Il faut se méfier, en effet, avec les corps organiques, de l'action possible de la fonction chimique.

Pour les dissolutions salines, j'ai cherché à séparer l'action du sel sur l'indice n de la solution en admettant que $n - 1$ est la somme de deux termes, l'un $(n_s - 1)$ provenant du sel dissous, l'autre $(n_e - 1)$ provenant du sol-

Fig. 16.



vant, c'est-à-dire que l'action de la dissolution sur la propagation de la lumière est la somme des actions qu'ont chacun des deux corps qui la constituent lorsqu'ils occupent le même volume. Je suppose, en somme, que le sel dans la dissolution se comporte comme un gaz.

Soit n_2 l'indice d'un corps A. Ce corps occupe (*fig. 16*) le volume v_2 d'un cylindre de longueur e_2 . Le retard

apporté à la marche d'un rayon lumineux par le corps sera $(n_2 - 1)e_2$. Il en sera de même du retard apporté par un corps B d'indice n_1 occupant le volume v_1 d'un cylindre de même base et de longueur e_1 . Le retard apporté par l'ensemble des deux corps, indépendant du sens dans lequel se propage la lumière ou se succèdent les corps, sera la somme des actions de chacun d'eux.

Supposons que le corps A soit un sel, le corps B un solvant. Produisons la dissolution de A dans B, en admettant que A et B ne peuvent réagir chimiquement l'un sur l'autre. Les deux corps occupent alors un volume

$$V < v_2 + v_1,$$

car une dissolution saline se produit toujours avec contraction [Charpy (29)].

La dissolution aura alors un indice n et n'occupera plus, dans un cylindre de même base que le précédent, qu'une longueur $E < e_2 + e_1$. Le retard optique apporté par la dissolution est alors $(n - 1)E$. Mais les molécules des corps A et B n'ont changé ni de nombre ni de propriétés; elles sont simplement disposées d'autre façon et il n'y a aucune raison de penser que leur action spécifique sur la lumière ait changé, qu'elles soient considérées isolément ou dans l'ensemble que forme la dissolution.

On a ici un cas analogue à celui d'un corps comprimé. On sait, par exemple, d'après les expériences de Jamin sur l'eau ou de Mascart sur les gaz que, le volume diminuant, l'indice augmente; pour que $(n - 1)e$ soit constant, il faut que $n - 1$ varie en raison inverse de e , c'est-à-dire en raison inverse du volume.

Si l'on admet donc, d'après la loi de Gladstone, que la variation d'indice est la conséquence de la variation de volume, la différence de marche $(n_2 - 1)e_2$ du corps solide ou liquide A pourra être considérée comme équivalente à celle du même corps dissous, dont l'indice dans la disso-

lution est n_s : de même pour le corps B, dont l'indice dans la dissolution est n_e :

$$(n_2 - 1)e_2 = (n_s - 1)E, \quad (n_1 - 1)e_1 = (n_e - 1)E.$$

Alors

$$(n - 1)E = (n_2 - 1)e_2 + (n_1 - 1)e_1 = (n_s - 1)E + (n_e - 1)E,$$

c'est-à dire que

$$(11) \quad (n - 1) = n_s - 1 + n_e - 1 \quad (1).$$

On peut donc calculer l'indice actuel du solvant dans la dissolution d'après le volume v_1 qu'il y occupe. En effet, la loi de Gladstone, que nous avons déjà appliquée sous la forme $(n_1 - 1)e_1 = (n_e - 1)E$, donnera, puisque $\frac{e_1}{v_1} = \frac{E}{V}$,

$$(n_1 - 1)v_1 = (n_e - 1)V,$$

$$(n_1 - 1) \frac{100 - p}{d_1} = (n_e - 1) \frac{100}{D},$$

c'est-à-dire qu'on trouve pour l'indice du solvant dans la dissolution

$$n_e = 1 + \frac{(n_1 - 1)(100 - p)}{100} \frac{D}{d_1},$$

D étant la densité réelle de la dissolution, p le poids de sel dissous dans 100^g de la dissolution, n_1 et d_1 étant l'indice et la densité ordinaires du solvant.

On peut d'ailleurs remplacer $\frac{D}{d_1}$ par D_1 ; cette grandeur D_1 représente avec une précision souvent suffisante la densité approchée de la solution, c'est-à-dire la densité de la solution lorsqu'on admet qu'à la même température la densité de l'eau égale l'unité.

D'après l'hypothèse que j'ai faite précédemment, la

(1) $n - 1$ représente bien pour l'épaisseur unité l'excès de l'indice du corps sur celui du vide ; l'éther dans lequel les molécules sont plongées ayant les propriétés optiques du vide, n est en réalité l'indice absolu. Il est indifférent, comme on peut le vérifier, de prendre l'indice relatif dans les calculs qui suivront.

quantité $\Delta = n - n_e = n_s - 1$ représente l'influence optique du corps dissous, et l'indice du corps dissous, dans la dissolution, sera $1 + \Delta$.

2. CAS DE LA DISSOLUTION D'UN OU PLUSIEURS CORPS DANS PLUSIEURS SOLVANTS. — Quand, dans une dissolution, on aura plusieurs corps en présence, l'influence de la solution sur la propagation de la lumière sera sensiblement égale à la somme des actions optiques exercées par chacun des corps qui la constituent. Le raisonnement et l'hypothèse précédents sont en effet valables pour des corps dont l'indice dans la dissolution est $n_1, n_2, \dots$ (corps dissous), $n_3, n_4, \dots$ (solvants) et mènent donc en généralisant à la relation

$$n - 1 = (n_1 - 1) + (n_2 - 1) + \dots + (n_3 - 1) + (n_4 - 1) + \dots,$$

n étant l'indice de la dissolution. La seule restriction est que les corps doivent être incapables de réagir chimiquement les uns sur les autres.

L'indice d'un corps dissous quelconque, obtenu en éliminant l'influence optique des autres, sera donné par la formule générale suivante, pour m corps dissous :

$$n_m = n - (n_1 + n_2 + \dots + n_3 + n_4 + \dots + n_{m-1}) + m - 1.$$

3. APPLICATION DE LA LOI DE LORENTZ. — La part due au corps dissous dans le phénomène de la réfraction de la lumière par la solution peut aussi se calculer en appliquant la loi de Lorentz.

On peut alors établir la formule des mélanges qu'on peut appeler formule de Biot et Arago, d'après la théorie des électrons, ainsi que nous le verrons à la page 151. Je vais donner ici une démonstration plus simple de cette formule d'après la théorie des diélectriques due à Clausius.

Nous avons vu que la constante u de Clausius représente, pour l'unité de masse d'un diélectrique, le volume total des sphères élémentaires de Clausius. Si 100^g d'une dissolution de constante u renferment $(100 - p)^g$ d'un solvant B

de constante u_1 et p^g d'un corps A de constante u_2 , la somme des volumes des sphères élémentaires de la dissolution est $100u$, et c'est aussi la somme des volumes pu_2 et $(100-p)u_1$ des sphères élémentaires du corps A et du solvant B contenus dans la dissolution; on a donc

$$(12) \quad 100u = pu_2 + (100-p)u_1,$$

quelle que soit d'ailleurs la variation possible du volume pendant la dissolution. Or nous avons vu qu'on a

$$\begin{aligned} u &= \frac{g}{D}, & u_1 &= \frac{g_1}{d_1}, & u_2 &= \frac{g_2}{d_2}, \\ g &= \frac{K-1}{K+2}, & g_1 &= \frac{K_1-1}{K_1+2}, & g_2 &= \frac{K_2-1}{K_2+2}, \\ K &= n^2, & K_1 &= n_1^2, & K_2 &= n_2^2. \end{aligned}$$

En remplaçant les grandeurs u , u_1 , u_2 dans l'équation (12) on a

$$\frac{100}{D} \frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{p}{d_2} \frac{n_2^2-1}{n_2^2+2} + \frac{100-p}{d_1} \frac{n_1^2-1}{n_1^2+2}.$$

On démontre de même que, si le poids P d'un diélectrique renferme des poids p_i de divers diélectriques de densités d_i , on a

$$\begin{aligned} \frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{P}{D} &= \sum \frac{n_i^2-1}{n_i^2+2} \frac{p_i}{d_i}, \\ (P &= \sum p_i). \end{aligned}$$

La formule précédente (12) peut être transformée en introduisant les volumes V , v_1 , v_2 de la solution, du solvant et du corps non dissous :

$$\begin{aligned} 100u &= \frac{100g}{D} = Vg, \\ (100-p)u_1 &= \frac{100-p}{d_1} g_1 = v_1 g_1, & pu_2 &= \frac{pg_2}{d_2} = v_2 g_2. \end{aligned}$$

On a donc

$$(13) \quad Vg = v_1 g_1 + v_2 g_2.$$

Mais, si l'on appelle g_s la fraction de l'unité de volume occupée par l'ensemble des sphères élémentaires du corps A à l'état dissous et g_e le terme correspondant pour le solvant B, on a

$$(14) \quad v_1 g_1 = V g_e, \quad v_2 g_2 = V g_s.$$

Donc

$$(15) \quad g = g_e + g_s,$$

c'est-à-dire que l'action de la dissolution sur la propagation de la lumière est encore équivalente à la somme des actions du solvant et du corps dissous.

La part due au dissolvant sera donc, d'après les formules précédentes, dans le cas de deux corps,

$$g_e = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \frac{100 - p}{100} \frac{D}{d_1},$$

et la part due au corps dissous sera

$$(16) \quad g_s = g - g_e = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} - \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \frac{100 - p}{100} \frac{D}{d_1}.$$

CHAPITRE III.

Résultats expérimentaux dans le cas de dissolutions aqueuses.

1. RÉSULTATS. — Les nombreux résultats expérimentaux que nous avons obtenus pour les solutions salines aqueuses sont donnés sous forme de Tableaux. Dans ces Tableaux, les grandeurs indiquées ont les significations suivantes : t , température; p , poids du corps dissous pour 100^g de la dissolution; D_1 , densité approchée de la dissolution; C_1 , concentration en grammes par litre de dissolution; n , indice de réfraction de la solution pour la raie du sodium; $\Delta_1 = n - n_e$, $\Delta_2 = g - g_e$, influences optiques du corps dissous en tenant compte de l'influence du solvant d'après la loi de Gladstone ou la loi de Lorentz; $K_1 = \frac{\Delta_1}{C_1}$, $K_2 = \frac{\Delta_2}{C_1}$.

$p.$ $D_1.$ $C_1.$ $n_b.$ $\Delta_1.$ $\Delta_2.$ $K_1 10^6.$ $K_2 10^6.$

SO^+H^2 (1^{re} série) $t = 15''.$

95,38	1,8364	1749,98	1,4317	0,4034	0,2415	230,5	138,0
89,87	1,8131	1627,96	1,4379	0,3766	2246	231,3	137,9
83,88	1,7641	1478,39	1,4377	0,3428	2025	231,9	137,7
77,33	1,6909	1306,39	1,4312	0,3034	1800	232,2	137,8
70,15	1,6037	1121,58	1,4216	0,2612	1548	232,9	138,0
61,69	1,5122	932,04	1,4104	0,2172	1285	233,0	137,9
52,36	1,4165	741,00	1,3981	0,1731	1022	233,6	138,0
41,99	1,3203	554,03	1,3853	0,1299	766	234,4	138,3
30,14	1,2200	367,38	1,3706	0,0864	508	235,2	138,3
16,18	1,1125	179,84	1,3532	0,0422	248	234,6	138,4

SO^+H^2 (2^e série) $t = 15''.$

29,68	1,2135	359,85	1,3698	0,0852	0,0504	236,7	140,1
27,20	1,1944	324,49	1,3667	767	453	236,3	139,6
24,60	1,1742	288,59	1,3636	683	403	236,6	140,0
21,92	1,1538	252,68	1,3602	598	353	236,6	140,0
19,15	1,1326	216,69	1,3568	514	304	237,1	140,2
16,26	1,1111	180,51	1,3531	428	253	237,1	140,2
13,26	1,0899	144,39	1,3494	342	202	236,8	140,1
10,15	1,0681	108,31	1,3456	255	150	235,4	139,3
6,93	1,0458	72,40	1,3418	172	101	237,5	140,0
3,41	1,0221	34,82	1,3375	83	49	238,3	140,7

HCl $t = 15''.$

35,58	1,1810	419,82	1,4171	0,1636	0,0947	389,7	225,7
32,54	1,1652	378,82	1,4103	1482	859	391,2	226,8
29,39	1,1490	337,39	1,4031	1325	769	392,7	227,9
26,17	1,1322	296,03	1,3954	1166	676	393,9	228,5
22,87	1,1150	254,77	1,3872	1005	582	394,5	228,7
19,28	1,0962	211,16	1,3789	837	487	396,4	230,8
15,72	1,0777	169,26	1,3703	673	392	397,6	231,5
11,93	1,0587	126,18	1,3610	500	282	396,3	231,3
8,12	1,0398	84,35	1,3521	335	195	397,2	231,5
4,13	1,0200	42,09	1,3429	167	98	396,8	232,4

D .	D_1 .	C_1 .	n_D .	Δ_1 .	Δ_2 .	$K_1 10^6$.	$K_2 10^6$.
KCl $t = 15^\circ$.							
24,26	1,1676	283,00	1,3670	0,0721	0,0423	254,8	149,5
22,14	1,1515	254,72	1,3641	651	382	255,6	150,0
19,97	1,1361	226,67	1,3610	578	339	255,0	150,0
17,74	1,1194	198,40	1,3578	507	297	255,5	149,9
15,42	1,1031	169,94	1,3545	433	254	254,8	149,5
13,06	1,0867	141,79	1,3512	361	212	254,6	149,5
10,61	1,0699	113,43	1,3477	288	169	253,9	148,9
8,10	1,0530	85,22	1,3443	216	126	253,5	148,7
5,49	1,0357	56,81	1,3408	144	84	253,4	148,7
2,77	1,0180	28,17	1,3371	70	41	248,5	145,5
* NaCl $t = 15^\circ$.							
25,65	1,1976	306,90	1,3799	0,0829	0,0483	270,2	157,4
23,46	1,1794	276,46	1,3758	747	435	270,2	157,3
21,21	1,1611	245,80	1,3714	666	388	270,9	157,9
18,90	1,1425	215,75	1,3670	582	339	269,7	157,2
16,46	1,1232	184,71	1,3627	498	290	269,6	157,1
14,07	1,1041	155,10	1,3583	419	244	270,1	157,4
11,36	1,0835	122,98	1,3534	331	193	269,1	156,8
8,70	1,0638	92,47	1,3488	249	145	269,3	156,9
5,92	1,0429	61,83	1,3439	166	97	268,5	156,9
2,99	1,0217	30,52	1,3386	80	47	262,1	154,0
KBr $t = 15^\circ$.							
36,88	1,3388	493,64	1,3871	0,1053		213,3	
34,07	1,3062	444,62	1,3821	949		213,4	
31,08	1,2727	395,21	1,3769	844		213,5	
27,97	1,2398	346,46	1,3718	739		213,3	
24,64	1,2064	297,03	1,3667	635		213,8	
21,04	1,1734	246,66	1,3615	525		212,8	
17,38	1,1389	197,76	1,3560	422		213,4	
13,46	1,1047	148,56	1,3505	317		213,4	
9,29	1,0700	99,31	1,3450	213		214,5	
4,76	1,0344	49,20	1,3392	106		215,4	

p .	D_1 .	C_1 .	n_b .	Δ_1 .	Δ_2 .	$K_1 10^6$.	$K_2 10^6$.
AzO ³ K $t = 15''$.							
19,84	1,1336	224,71	1,3527	0,0497	0,0294	221,1	130,9
18,06	1,1219	202,44	1,3510	444	262	219,3	129,7
16,25	1,1089	180,04	1,3491	394	233	219,4	129,4
14,42	1,0953	157,80	1,3473	347	205	219,9	129,9
12,51	1,0816	135,19	1,3456	300	177	221,9	131,2
10,55	1,0695	112,73	1,3437	247	146	219,1	129,6
8,54	1,0552	90,03	1,3417	198	117	219,9	130,0
6,50	1,0417	67,65	1,3397	149	88	220,3	130,0
4,40	1,0276	45,17	1,3377	101	59	223,6	130,6
2,23	1,0140	22,59	1,3357	51	30	225,8	132,8

AzO ³ Na $t = 15''$.							
40,09	1,3191	528,35	1,3812	0,1176	0,0694	222,6	131,4
37,00	1,2910	477,23	1,3775	1063	627	222,7	131,3
33,71	1,2594	424,16	1,3733	949	560	223,7	132,0
30,25	1,2293	371,53	1,3688	828	488	222,9	131,5
26,64	1,1994	319,13	1,3644	710	418	222,5	131,0
22,82	1,1680	266,30	1,3597	591	348	221,9	130,7
18,77	1,1356	212,96	1,3551	475	280	223,0	131,5
14,48	1,1023	159,47	1,3501	357	210	223,9	131,9
9,96	1,0692	106,40	1,3448	238	140	223,7	131,6
5,13	1,0343	53,00	1,3393	121	71	228,3	134,5

S ² O ³ Na ² $t = 15''$.							
35,78	1,3367	477,84	1,4142	0,1279		267,7	
33,03	1,3069	431,28	1,4075	1156		268,0	
30,10	1,2758	383,68	1,4004	1030		268,4	
27,10	1,2454	337,30	1,3933	905		268,3	
23,85	1,2128	288,99	1,3855	775		268,1	
20,45	1,1810	241,20	1,3778	648		268,6	
16,81	1,1464	192,65	1,3694	514		266,8	
12,98	1,1117	144,17	1,3610	384		266,4	
8,93	1,0750	95,92	1,3521	256		266,9	
4,63	1,0383	48,03	1,3432	130		270,6	

P .	D_4 .	C_1 .	n_D .	Δ_1 .	Δ_2 .	$K_1 10^6$.	$K_2 10^6$.
AzO³H $t = 18^\circ$.							
23,51	1,1389	267,39	1,3647	0,0744	0,0458	278,3	171,3
19,27	1,1113	213,85	1,3589	600	369	280,6	172,5
14,83	1,0837	160,49	1,3524	449	276	279,8	172,3
12,52	1,0699	133,76	1,3493	374	230	279,7	172,2
10,15	1,0560	107,03	1,3462	301	185	281,3	173,2
5,21	1,0280	53,49	1,3394	147	90	274,9	168,2
KOH $t = 18^\circ$.							
14,63	1,1358	165,94	1,3612	0,0381		229,6	
11,99	1,1108	132,99	1,3561	304		228,5	
9,22	1,0845	99,85	1,3509	229		229,3	
7,78	1,0708	83,19	1,3482	192		230,7	
6,30	1,0566	66,48	1,3451	152		228,6	
3,23	1,0286	33,17	1,3394	77		232,1	
NaOH $t = 18^\circ$.							
14,39	1,1607	166,79	1,3711	0,0400		239,8	
11,84	1,1320	133,84	1,3646	321		239,8	
9,14	1,1018	100,56	1,3574	238		236,6	
7,73	1,0864	83,86	1,3539	199		237,2	
6,28	1,0701	67,11	1,3501	159		236,9	
3,24	1,0360	33,52	1,3419	79		235,6	
AzH⁴OH $t = 15^\circ$.							
31,83	0,9393	298,71	1,3424	0,1288		431,2	
25,14	0,9498	238,57	1,3402	1031		431,8	
18,61	0,9613	178,74	1,3384	775		433,6	
15,42	0,9675	149,06	1,3375	646		433,4	
12,26	0,9734	119,23	1,3366	518		434,4	
6,05	0,9860	59,60	1,3349	260		436,3	
AzO³Ag $t = 19^\circ$.							
20,84	1,2030	250,36	1,3581	0,0409		163,4	
17,25	1,1632	200,37	1,3532	326		162,7	
13,39	1,1228	150,13	1,3483	244		162,5	
11,37	1,1019	125,11	1,3457	204		163,0	
9,25	1,0816	99,91	1,3433	163		163,1	
4,82	1,0408	50,10	1,3382	82		163,6	

p .	D_1 .	C_1 .	n_0 .	Δ_1 .	Δ_2 .	$K_1 10^6$.	$K_2 10^6$.
$SO^4 K^2 \quad t = 15^\circ.$							
7,96	1,0658	81,76	1,3432	0,0160	0,0094	188,8	110,8
6,83	1,0563	72,09	1,3418	136	79	188,6	109,6
5,68	1,0464	59,38	1,3405	113	66	190,3	111,1
4,11	1,0334	42,43	1,3386	81	47	190,9	110,8
2,49	1,0203	25,39	1,3367	49	28	193,0	110,3
1,26	1,0105	12,72	1,3352	24	14	188,7	110,0
$SO^4 Na^2 \quad t = 15^\circ.$							
11,06	1,1032	121,91	1,3498	0,0226	0,0129	185,4	105,8
9,53	1,0887	103,66	1,3476	191	109	184,2	105,1
7,97	1,0738	85,50	1,3454	158	90	184,8	105,4
5,80	1,0534	61,05	1,3420	111	63	181,8	103,2
3,55	1,0327	36,63	1,3390	68	39	185,6	106,4
1,80	1,0167	18,28	1,3364	34	19	185,9	107,2
$AzH^4 Cl \quad t = 19^\circ.$							
24,25	1,0695	258,94	1,3792	0,1093	0,0646	422,1	249,4
19,68	1,0563	207,55	1,3701	875	517	421,6	249,0
14,94	1,0427	155,53	1,3611	657	388	422,4	249,7
12,54	1,0362	129,73	1,3566	547	323	421,6	249,2
10,10	1,0292	103,78	1,3521	439	259	423,0	249,6
5,13	1,0146	51,97	1,3427	221	130	425,2	250,1
$AzO^3 AzH^4 \quad t = 19^\circ.$							
33,43	1,1451	382,20	1,3762	0,1223	0,0726	320,0	190,0
27,45	1,1174	306,24	1,3682	982	583	320,6	190,3
21,15	1,0881	229,76	1,3597	739	438	321,6	190,6
17,86	1,0734	191,40	1,3554	617	366	322,4	191,2
14,49	1,0598	153,32	1,3512	493	292	321,5	190,5
7,42	1,0297	76,28	1,3421	246	146	322,5	191,4
$SO^4 (AzH^4)^2 \quad t = 19^\circ.$							
28,64	1,1655	333,26	1,3772	0,1002	0,0588	300,7	176,6
23,61	1,1359	267,78	1,3698	808	474	301,7	177,0
18,24	1,1051	201,25	1,3615	605	355	300,6	176,4
15,43	1,0889	167,75	1,3574	507	429	302,2	177,3
12,54	1,0723	134,25	1,3530	406	238	302,4	177,4
6,46	1,0369	66,87	1,3435	204	119	305,0	177,9

p .	D_1 .	C_1 .	n_D .	Δ_1 .	Δ_2 .	$K_1 10^6$.	$K_2 10^6$.
Li Cl (1 ^{re} série) $t = 19^\circ$.							
16,12	1,0862	174,82	1,3644	0,0609	0,0356	348,3	204,0
13,10	1,0696	139,90	1,3585	489	286	349,5	205,0
9,99	1,0524	104,96	1,3523	368	215	350,6	204,8
8,39	1,0441	87,46	1,3493	307	179	351,0	204,6
6,77	1,0357	70,01	1,3462	246	143	351,3	204,2
3,44	1,0180	34,96	1,3397	123	72	351,8	205,9
Az O ³ Li $t = 19^\circ$.							
19,31	1,1234	216,58	1,3582	0,0563	0,0328	260,0	151,7
15,80	1,0986	173,30	1,3533	452	263	260,8	151,9
12,12	1,0739	129,95	1,3484	340	198	261,7	152,3
10,21	1,0617	108,23	1,3458	283	164	261,5	151,5
8,27	1,0495	86,65	1,3433	226	131	260,8	151,9
3,84	1,0224	39,20	1,3378	103	60	262,8	153,0
SO ⁴ Li ² $t = 19^\circ$.							
18,77	1,1677	218,82	1,3642	0,0485	0,0276	221,6	126,2
15,46	1,1354	175,25	1,3588	391	222	223,1	126,6
11,95	1,1035	131,65	1,3531	294	167	223,3	126,8
10,03	1,0872	108,88	1,3500	242	137	222,3	125,8
8,21	1,0704	87,74	1,3468	195	111	222,2	126,5
4,24	1,0359	43,85	1,3402	98	56	223,5	127,7
Li Cl (2 ^e série) $t = 19^\circ$.							
43,44 ⁽¹⁾	1,2821	555,99	1,4305	0,1890		340	
30,31	1,1841	358,11	1,3990	1244		347	
Li Cl (3 ^e série) $t = 18^\circ$.							
32,16	1,1968	384,31	1,4035	0,1330		346	
25,15	1,1489	288,51	1,3867	1002		347	
17,52	1,1004	192,50	1,3696	672		349	
9,17	1,0523	96,36	1,3519	334		347	
$t = 24^\circ, 1$.							
32,16	1,1959	383,60	1,4029	0,1332		347	
$t = 30^\circ, 0$.							
32,16	1,1947	382,61	1,4023	0,1332		346	

(¹) Solution saturée.

p .	D_1 .	C_1 .	n_D .	Δ_1 .	Δ_2 .	$K_1 10^6$.	$K_2 10^6$.
KI $t = 18^\circ, 5$.							
37,91	1,3688	518,12	1,3980	0,1148		221,5	
32,35	1,2962	418,67	1,3854	932		222,6	
25,48	1,2209	310,63	1,3722	690		222,1	
21,89	1,1861	259,24	1,3661	574		221,4	
18,08	1,1513	207,84	1,3599	456		219,4	
9,65	1,0751	103,59	1,3463	226		218,1	
NaI $t = 22^\circ$.							
22,06	1,1960	263,26	1,3690	0,0588		223,3	
18,25	1,1579	210,85	1,3617	467		221,5	
14,16	1,1182	157,99	1,3544	350		221,5	
12,12	1,0986	132,86	1,3508	295		222,0	
9,79	1,0794	105,44	1,3470	230		218,0	
5,08	1,0400	52,72	1,3398	113		214,3	
NaBr $t = 22^\circ$.							
21,83	1,1946	260,21	1,3663	0,0555		213,2	
18,05	1,1569	208,36	1,3598	443		212,6	
14,01	1,1180	156,29	1,3531	332		212,4	
11,88	1,0990	130,27	1,3498	276		211,8	
9,68	1,0793	104,25	1,3462	218		209,1	
5,02	1,0399	52,09	1,3395	108		207,3	
SO ⁺ Cu (1 ^{re} série) $t = 18^\circ$.							
10,79	1,1210	120,80	1,3541	0,0209	0,0115	173,0	95,7
8,83	1,0973	96,76	1,3502	169	93	174,7	96,1
6,77	1,0735	72,58	1,3462	127	70	175,0	96,4
5,70	1,0611	60,40	1,3440	106	58	175,5	95,9
4,62	1,0496	48,43	1,3421	85	46	175,5	95,2
2,35	1,0248	24,15	1,3379	44	24	182,2	99,2
SO ⁺ Cu (2 ^e série) $t = 15^\circ$.							
16,67	1,1897	158,14	1,3662	0,0356		179,6	
13,02	1,1440	118,82	1,3585	267		179,4	
9,06	1,0967	99,27	1,3503	177		178,3	
4,73	1,0484	49,55	1,3420	89		179,6	

p .	D_L .	C_L .	n_D .	Δ_L .	Δ_2 .	K_{10^6} .	K_{210^6} .
(AzO ³) ² Cu $t = 16^\circ$.							
20,75	1,1977	248,27	1,3690	0,0525	0,0298	211,5	120,2
18,99	1,1791	222,69	1,3656	471	267	211,5	119,9
17,17	1,1595	198,89	1,3620	418	237	210,2	119,2
13,33	1,1198	149,12	1,3550	314	178	210,6	119,3
11,31	1,1002	124,21	1,3515	262	149	210,9	120,0
9,21	1,0804	99,40	1,3480	210	119	211,3	119,7
4,78	1,0393	49,63	1,3406	107	61	211,6	122,9
CuCl ² $t = 16^\circ$.							
21,80	1,2290	267,65	1,3868	0,0664	0,0373	248,0	139,4
19,99	1,2072	241,08	1,3820	600	337	248,9	139,7
18,11	1,1858	214,54	1,3769	532	299	248,0	139,3
14,13	1,1408	161,04	1,3665	399	224	247,8	139,1
12,02	1,1184	134,30	1,3612	332	186	247,2	138,5
9,82	1,0956	107,48	1,3558	264	150	245,6	139,5
5,12	1,0484	53,63	1,3446	130	73	242,4	136,1
MgCl ² (1 ^{re} série) $t = 15^\circ$.							
16,58	1,1460	189,84	1,3768	0,0580	0,0330	305,5	173,7
13,61	1,1186	152,11	1,3686	463	264	304,4	173,5
10,48	1,0901	114,14	1,3602	348	198	304,9	173,5
8,85	1,0754	95,09	1,3559	290	165	305,0	173,5
7,18	1,0605	76,07	1,3515	232	132	305,0	173,5
3,69	1,0313	38,02	1,3426	114	65	299,8	171,0
MgCl ² (2 ^e série) $t = 13^\circ$.							
10,67	1,0905	116,29	1,3608	0,0357		307,0	
8,68	1,0744	93,21	1,3557	283		303,6	
6,62	1,0566	69,91	1,3502	210		300,4	
5,57	1,0469	58,28	1,3475	176		302,0	
4,49	1,0363	46,50	1,3448	145		311,8	
2,29	1,0175	23,29	1,3391	73		313,4	
(AzO ³) ² Mg (1 ^{re} série) $t = 15^\circ$.							
19,77	1,1517	227,49	1,3639	0,0557	0,0324	244,8	142,6
16,24	1,1219	182,04	1,3580	446	259	245,0	142,2
12,52	1,0923	136,64	1,3521	334	194	244,7	142,0
10,58	1,0765	113,79	1,3490	280	163	246,0	143,2
8,59	1,0605	91,02	1,3458	225	131	247,2	143,9
4,42	1,0299	45,48	1,3396	113	66	248,6	145,1

p .	D_1 .	C_1 .	n_D .	Δ_1 .	Δ_2 .	K_{110^6} .	K_{10^6} .
(AzO ³) ² Mg (2 ^e série) $t = 15^\circ$.							
12,12	1,0899	131,98	1,3514	0,0320		242,4	
9,86	1,0718	105,59	1,3479	257		243,3	
7,52	1,0541	79,20	1,3443	192		242,4	
6,32	1,0454	66,01	1,3425	159		240,8	
5,10	1,0360	52,80	1,3407	128		242,4	
2,59	1,0168	26,32	1,3369	66		250,7	
SO ⁴ Mg (1 ^{re} série) $t = 15^\circ$.							
14,99	1,1628	174,15	1,3639	0,0342	0,0191	196,4	110,0
12,34	1,1313	139,48	1,3585	278	155	199,3	111,2
9,53	1,0998	104,69	1,3526	208	116	198,7	110,8
8,06	1,0836	87,26	1,3495	172	96	197,1	110,0
6,55	1,0676	69,87	1,3463	136	76	194,6	108,8
3,38	1,0345	34,94	1,3401	68	38	194,6	111,5
SO ⁴ Mg (2 ^e série) $t = 13^\circ$.							
9,94	1,1048	109,76	1,3536	0,0216		198,6	
8,11	1,0845	87,90	1,3496	171		194,5	
6,20	1,0641	65,93	1,3458	127		192,6	
5,22	1,0535	54,96	1,3437	105		191,1	
4,22	1,0429	43,99	1,3417	84		191,0	
2,15	1,0220	21,96	1,3377	40		182,2	
(AzO ³) ² Pb $t = 13^\circ, 5$.							
24,73	1,2644	312,47	1,3688	0,0513		164,1	
20,65	1,2119	250,08	1,3616	408		163,1	
16,19	1,1609	187,82	1,3546	300		159,7	
13,81	1,1345	156,56	1,3512	250		159,7	
11,31	1,1076	125,18	1,3477	200		159,8	
5,94	1,0547	62,61	1,3407	98		156,6	
ZnCl ² $t = 16^\circ$.							
30,95	1,3072	404,13	1,3939	0,0930		230	
24,66	1,2390	305,20	1,3810	698		229	
17,53	1,1657	204,13	1,3674	469		229	
9,39 ⁽¹⁾	1,0882	102,09	1,3525	238		233	

(1) Léger précipité d'oxychlorure.

p .	D_1 .	C_1 .	n_D .	Δ_1 .	Δ_2 .	K_{10^6} .	K'_{10^6} .
BaCl ² (1 ^{re} série) $t = 13^\circ, 5$.							
20,61	1,2122	249,66	1,3682	0,0471		188,7	
16,79	1,1716	196,57	1,3614	362		184,1	
13,30	1,1298	150,15	1,3542	274		182,5	
11,29	1,1088	125,09	1,3510	229		183,0	
9,21	1,0859	99,94	1,3474	185		185,1	
4,79	1,0430	49,93	1,3405	93		186,3	
BaCl ² (2 ^e série) $t = 15^\circ$.							
22,64	1,2392	280,30	1,3726	0,0529		188,7	
18,84	1,1927	224,50	1,3651	423		188,4	
14,72	1,1452	168,42	1,3571	314		186,4	
12,53	1,1214	140,38	1,3532	261		185,9	
10,24	1,0968	112,21	1,3493	210		187,1	
5,35	1,0480	56,02	1,3412	104		185,6	
SrCl ² $t = 13^\circ, 5$.							
14,11	1,1348	160,01	1,3601	0,0350		218,7	
11,56	1,1087	128,08	1,3549	278		217,7	
8,89	1,0805	95,99	1,3496	212		220,8	
7,50	1,0672	79,98	1,3470	177		221,2	
6,08	1,0544	64,07	1,3443	139		217,0	
3,12	1,0261	31,99	1,3388	72		225,0	
CaCl ² (1 ^{re} série) $t = 22^\circ$.							
21,58	1,1958	257,48	1,3879	0,0758		294	
21,10	1,1940	251,38	1,3877	742		295	
17,89	1,1589	206,87	1,3773	606		293	
13,85	1,1220	155,06	1,3666	449		290	
11,75	1,1022	129,22	1,3611	374		289	
9,57	1,0824	103,36	1,3556	299		289	
4,97	1,0419	51,67	1,3442	147		285	
CaCl ² (2 ^e série) $t = 16^\circ$.							
40,81 ⁽¹⁾	1,3880	565,81	1,4407	0,1668		295	
34,99	1,3248	462,99	1,4238	1367		295	
24,12	1,2085	291,14	1,3922	865		297	
9,90	1,0813	106,92	1,3563	315		295	

(1) Solution saturée.

p .	D_1 .	C_1 .	n_D .	Δ_1 .	Δ_2 .	$K_1 10^6$.	$K_2 10^6$.
Sn Cl⁴ $t = 22^\circ$.							
32,90	1,2312	404,17	1,3781	0,1032		255,3	
27,35	1,1861	323,69	1,3694	826		255,1	
21,34	1,1415	243,06	1,3610	622		255,9	
18,15	1,1187	202,59	1,3566	519		256,1	
14,83	1,0951	162,04	1,3522	418		257,9	
7,74	1,0492	81,03	1,3434	213		262,8	
Al³ Cl⁵ $t = 22^\circ$.							
18,17	1,1738	213,28	1,3871	0,0674		316,0	
14,98	1,1408	170,51	1,3768	540		316,6	
11,59	1,1068	128,00	1,3662	406		317,3	
9,81	1,0895	106,64	1,3607	337		316,0	
7,98	1,0722	85,37	1,3553	270		315,1	
4,12	1,0371	42,63	1,3442	133		312,0	
(SO⁴)³ Al² $t = 22^\circ$.							
12,25	1,1218	137,12	1,3564	0,0288		210,0	
9,44	1,0922	102,87	1,3507	215		209,0	
6,48	1,0623	68,69	1,3447	141		208,1	
3,33	1,0317	34,28	1,3388	69		200,0	
SO⁴ Ti² $t = 13^\circ$.							
3,39	1,0322	34,97	1,3368	0,0040		114,3	
1,72	1,0160	17,47	1,3352	20		114,5	
SO³ Na $t = 19^\circ$.							
16,62	1,1613	192,72	1,3658	0,0433		224,6	
13,68	1,1314	154,55	1,3601	348		225,1	
10,56	1,1004	116,02	1,3538	260		224,1	
8,93	1,0843	96,68	1,3508	219		226,5	
7,25	1,0677	77,29	1,3474	175		226,4	
3,74	1,0340	38,61	1,3404	89		230,5	
Az O² K $t = 15^\circ$.							
13,43	1,0856	145,67	1,3461	0,0327		224,5	
10,92	1,0690	116,62	1,3435	259		222,0	
8,32	1,0521	87,53	1,3411	194		221,7	
6,99	1,0438	72,89	1,3399	162		222,0	
5,64	1,0349	58,31	1,3386	129		221,2	

p .	D_1 .	C_1 .	n_D .	Δ_1 .	Δ_2 .	$K_1 10^6$.	$K_2 10^6$.
$\text{Sn Cl}^2 \quad t = 15^\circ.$							
33,73	1,2217	411,71	1,3855	0,1155		281	
18,55	1,1114	206,02	1,3591	570		277	
$\text{Hg Cl}^2 \quad t = 13^\circ.$							
5,22	1,0447	54,50	1,3381	0,0079		141,3	
2,67	1,0220	27,27	1,3358	39		143,0	
$\text{Cl O}^3\text{K} \quad t = 18^\circ.$							
5,65	1,0357	58,44	1,3381	0,0125		213,9	
2,87	1,0177	29,17	1,3355	61		209,1	

Constantes de l'eau.

t .	D .	n_D .	$K_1 10^6$.	$K_2 10^6$.
0				
13.....	0,9994	1,3337	333,9	206,2
14.....	0,9993	1,3336	333,8	206,1
15.....	0,9991	1,3335	333,8	206,1
16.....	0,9990	1,3334	333,7	206,1
17.....	0,9988	1,3333	333,7	206,1
18.....	0,9986	1,3332	333,7	206,1
19.....	0,9984	1,3331	333,6	206,0
20.....	0,9982	1,3330	333,6	206,0
21.....	0,9980	1,3329	333,6	206,0
22.....	0,9978	1,3328	333,5	206,0

2. INFLUENCE DE LA LONGUEUR D'ONDE DE LA RADIATION EMPLOYÉE. — On trouvera dans les résultats donnés pour la dispersion quelques chiffres qui, joints à ceux de Schütt (122), sur les solutions de NaCl, m'ont permis de dresser le Tableau suivant :

Corps.	ι	p	C_1	$K. 10^6.$									
				$\frac{n-1}{d}$					$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$				
				H_w	D.	TL.	H_g	H_y	H_w	D.	TL.	H_g	H_y
NaCl....	18,1	25		268,3	270,3	272,9	275,9	280,2	156,0	157,3	158,5	159,9	162,2
»	18,9	19,91	228,19	268,9	270,6	273,8	275,9	280,4	156,6	157,8	158,8	160,5	162,7
»	18,1	15		268,8	270,8	273,3	276,4	281,0	156,6	157,8	159,0	160,9	163,2
»	»	10		269,2	271,2	273,7	276,8	281,6					
»	»	5		269,3	271,1	273,8	277,0	281,7	157,4	158,8	159,6	162,2	164,6
»	»	3		269,9	271,6	274,5	277,1	282,3					
KCl.....	18,7	23,57	273,62	253,9	255,9	257,8	260,2	264,5	149,5	150,5	151,0	152,8	154,9
»	19,1	13,99	152,59	255,1	256,9	259,2	261,3	265,4	150,2	151,2	152,3	153,4	155,6
»	19,1	4,97	51,21	254,2	256,0	258,3	260,5	264,2	149,5	150,9	151,5	153,3	155,1
CaCl ²	18,8	33,07	430,47	294,7	297,0	299,6	302,5	307,4	167,8	169,0	170,2	171,7	174,0
»	14,8	19,59	229,50	297,3	299,6		305,4	310,3	169,5	170,7		173,5	175,8
»	14,9	6,85	72,34	297,6	300,1		305,6	310,9	169,9	171,6		174,3	176,8

3. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE :

Corps.	t.	K. 10 ³ .							
		$\frac{n-1}{d}$.				$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$.			
		H _α .	D.	H _β .	H _γ .	H _α .	D.	H _β .	H _γ .
Alcool...	15,2	455,7	457,7	463,1	467,5	279,0	280,2	283,2	285,6
» ...	11,5	454,4	456,6	462,0	466,4	278,3	279,5	282,5	284,8
H ² O	18,6	331,7	333,5	337,6	340,9	205,0	206,0	208,3	210,1
»	14,9	331,9	333,7	337,8	341,0	205,1	206,1	208,4	210,2
»	10,1	332,0	333,8	337,9	341,2	205,2	206,2	208,5	210,3
KI	18,8	218,3	221,2	228,7	235,2	126,7	128,2	132,1	135,5
p = 32,06									
»									
»	15,0	217,8	220,8	228,2	234,9	126,3	127,9	131,7	135,1
»	10,1	218,3	221,2	228,7	235,0	126,4	128,0	131,8	135,1
Al ² Cl ⁶	18,8	314,2	317,3	324,2	329,5	176,8	178,4	181,7	184,3
p = 13,86									
»									
»	15,0	313,2	316,4	323,5	328,9	176,2	177,8	181,2	183,7
»	10,1	312,6	315,7	322,6	327,7	175,3	176,9	180,3	182,8

4. PRÉCISION DES MESURES. — Je donnerai, à titre d'exemple, les erreurs commises dans le cas de quelques solutions dosées chimiquement (SO⁴H²) ou par pesée directe (KCl), en admettant que l'indice de l'eau soit connu exactement :

Corps.	p.	Erreurs relatives pour 100 sur					Erreurs absolues sur			Valeur de $n - n_e$.	Erreur relative sur	
		p.	D.	C ₁ .	100 - p.	D ₁ .	$n_e - 1$.	n.	n_e .		$n - n_e$.	Δ_1 .
SO ² H ² ..	95,38	0,4	0,05	0,45	10	0,05	10,05	0,0001	0,0028	0,0029	0,71	1,16
» ..	29,68	0,4	0,02	0,42	0,1	0,02	0,12	0,0001	0,0003	0,0004	0,47	0,89
» ..	3,41	0,42	0,02	0,44	0,01	0,02	0,03	0,0001	0,0001	0,0002	2,41	2,85
KCl....	24,26	0,05	0,02	0,07	0,01	0,02	0,03	0,0001	0,0001	0,0002	0,29	0,36
»	2,77	0,07	0,02	0,09	0,00	0,02	0,02	0,0001	0,0001	0,0002	2,86	2,95
Alcool...	87,68	0,1	0,01	0,11	2,30	0,01	2,31	0,0001	0,0008	0,0009	0,27	0,38
» ...	8,15	0,1	0,01	0,11	0,11	0,01	0,12	0,0001	0,0004	0,0005	1,37	1,48

Corps.	p.	Erreur sur C ₁ (p. 100).	Erreurs absolues sur			Valeur de $g_e = \Delta_2$.	Erreur relative sur	
			g.	g _e .	$g_e = \Delta_2$.		Δ_2 .	K ₂ .
KCl.....	24,26	0,07	0,00020	0,00005	0,00025	0,0423	0,6	0,67
»	2,77	0,09	0,00020	0,00004	0,00024	0,0041	5,85	5,94

Ces résultats montrent nettement l'influence de l'erreur due au titrage et permettent de voir avec quelle approximation il faut supposer connues les valeurs de K_1 ou de K_2 ⁽¹⁾, suivant le titre de la solution.

TROISIÈME PARTIE.

LOIS DÉDUITES DE L'ÉTUDE DE LA RÉFRACTION DES SOLUTIONS.

CHAPITRE I.

Relations entre la concentration et l'indice des solutions.

1. RELATION ENTRE n ET φ . — Si, une dissolution saline aqueuse étant donnée, on change sa concentration en ajoutant à des volumes de 90cm^3 , 80cm^3 , ..., de solution, 10cm^3 , 20cm^3 , ..., d'eau, et si l'on représente graphiquement la relation entre l'indice des mélanges et le volume de l'un des constituants, on ne trouve pas des droites [ce qui aurait lieu si l'équation (4), page 56, était vérifiée], mais des courbes en général convexes vers l'axe des abscisses, indiquant ainsi nettement qu'il y a contraction. Ces courbes peuvent parfois présenter un maximum, comme c'est le cas pour SO^4H^2 .

(¹) L'erreur sur les solutions à faible titre vient, on le voit, surtout de l'erreur sur n qui entraîne déjà sur Δ une erreur de 1 pour 100 et même plus. D'après les erreurs relatives indiquées, les valeurs de K_1 et de K_2 peuvent, en général, être prises avec 4 chiffres pour les concentrations placées en tête des Tableaux (l'erreur absolue portant souvent sur le 4^e chiffre), et avec 3 chiffres pour celles placées à la fin de ces Tableaux. J'ai indiqué néanmoins les valeurs de K_1 et K_2 avec 4 chiffres, quelle que soit la concentration, afin de permettre, s'il y a lieu, de forcer le 3^e chiffre d'une unité.

Bary (9) avait trouvé pour cette représentation graphique une série de droites inclinées et il pensait que leurs points d'intersection indiquaient des hydrates.

Ces droites ne sont-elles pas plutôt des cordes des courbes précédentes ou des tangentes à ces courbes? Il est très difficile de conclure, par ce moyen, à l'existence certaine d'hydrates. Ce n'est que lorsque la courbe présente un maximum que ce point paraît caractériser un hydrate défini.

2. RELATION ENTRE n ET p . — On peut également construire les courbes donnant l'indice en fonction du pourcentage en poids du sel dissous p . En général, on n'obtient pas ainsi des droites (sauf pour certains sels tels que KCl). Il n'y a donc pas généralement proportionnalité entre la variation d'indice et la variation de poids des corps dissous.

Ceci est contraire à la loi de Walter (139) qui représente l'indice n par rapport à l'indice n_1 de l'eau par la relation

$$n = n_1 + Ap \quad (1),$$

ce qui n'a lieu que dans quelques cas particuliers. Les courbes ont en général une forme parabolique, convexe

(1) On peut écrire la relation de Walter $\frac{n - n_1}{p} = \text{const.}$ sous la forme

$$\left[1000 \frac{n - n_e}{C} - (n - 1) \varphi \right] : \frac{100 - p}{d};$$

nous verrons plus loin que $\frac{n - n_e}{C} = K$, quantité à peu près constante.

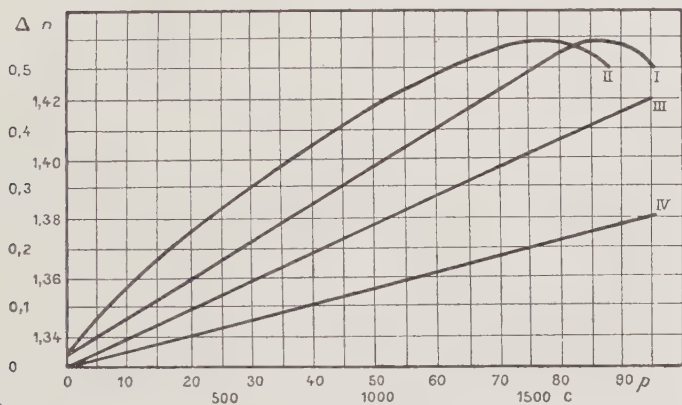
$\varphi = \frac{100}{pD} - \frac{100 - p}{D}$ est le quotient du volume moléculaire du corps dissous, calculé d'après la densité et la concentration, par le poids moléculaire. Pour que n varie proportionnellement à p , il faudrait que φ soit constant, ce qui n'est pas. Par exemple, pour KCl , $p = 24,26$, $\varphi = 0,409$; $p = 8,10$, $\varphi = 0,374$. La loi de Walter ne peut donc être exacte.

vers l'axe des abscisses ⁽¹⁾)

$$n = n_1 + Ap + Bp^2 + \dots$$

Mais elles peuvent parfois, comme le montre la courbe I (fig. 17) pour l'acide sulfurique, indiquer que l'indice

Fig. 17.



passé par un maximum. Ce maximum correspond à la valeur de p , 87 pour 100 SO^4H^2 , c'est-à-dire très sensiblement à l'hydrate $\text{SO}^4\text{H}^2, \text{H}^2\text{O}$, mais il n'est guère possible de dire que la courbe présente d'autres points remarquables ⁽²⁾ mettant en évidence d'autres hydrates ⁽³⁾.

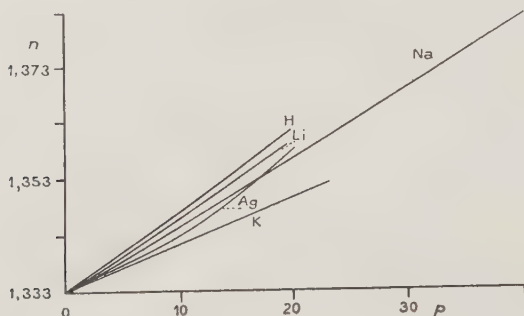
⁽¹⁾ Résultat trouvé déjà par Beer (15), Hofmann (84), Bornner (22), etc.

⁽²⁾ Veley et Manley ont signalé une anomalie pour $p = 30$ pour 100 que je n'ai pas retrouvée; la courbe tracée avec mes résultats numériques présente un point singulier peu accusé pour $p = 50,8$ pour 100 ou $v = 26$ pour 100.

⁽³⁾ H.-C. Jones et F.-H. Getman (88) admettent que dans les solutions concentrées la substance dissoute se combine au dissolvant en formant des hydrates qui coexistent avec les ions provenant de la dissociation du sel; ils expliquent ainsi que l'indice de réfraction varie proportionnellement à la concentration. S'il s'agit dans leurs Tableaux de la relation entre l'indice de la dissolution et la concentration en molécules-grammes par litre, cette relation ne peut être graphiquement

Veley et Manley (133) ont également étudié les solutions de SO^4H^2 et arrivent à une conclusion identique (1). Cependant, dans leurs recherches sur les solutions de AzO^3H (132), ils avaient pensé mettre en évidence l'existence d'hydrates d'après celle de points singuliers. Mais il n'est possible d'affirmer, d'après leurs résultats (dont ils

Fig. 18.



ont exagéré la précision en donnant six décimales pour la méthode du prisme), que l'existence probable de l'hydrate $\text{AzO}^3\text{H} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ correspondant à la valeur de $p = 70$ pour 100 environ.

représentée par une droite comme les auteurs l'indiquent. Cette conclusion vient peut-être d'une erreur sur la détermination de l'indice, car, pour certains corps, $(\text{AzO}^3)^2\text{Sr}$ par exemple, l'indice indiqué pour la plus faible dilution est bien inférieur à celui de l'eau.

(1) Il y a lieu de faire remarquer que la conclusion tirée par MM. Veley et Manley de leur étude de SO^4H^2 est fautive. Le facteur de Lorentz R , jusqu'à 90 pour 100 et au delà, est pour ces solutions proportionnel au pourcentage en poids et ne varie pas proportionnellement suivant la loi $R = R' + a\Delta p$.

Exemples tirés de leurs résultats :

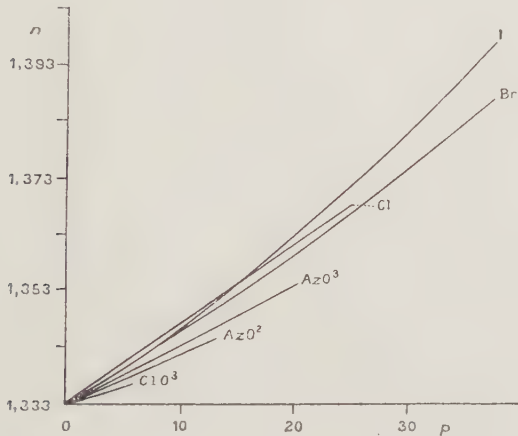
$p = 99,3$	$R = 0,137$	$p = 38,63$	$R = 0,138$
95,33	0,139	25,9	0,137
81,68	0,140	14,0	0,138
		3,88	0,137

des miens :

$p = 95,38$	$R = 0,138$
3,41	0,141

Les figures 18 et 19 montrent quelques résultats dans le cas de sels monovalents d'un même métal (K) ou d'un même acide (AzO^3H).

Fig. 19.



Remarque I. — Lorsqu'on construit pour un même métal les courbes $n = f(p)$ de ses sels : azotate, sulfate, chlorure, elles se disposent toujours dans le même ordre qui est, à partir de l'axe des abscisses p , celui que je viens de donner (¹).

(¹) La formule des mélanges peut s'écrire

$$n - 1 = \left(0,3337 \times \frac{90}{100} + 100 K_1 \right) D = (0,3303 + 100 K_1) D_1 d_1,$$

pour des solutions aqueuses à 10 pour 100 de AzO^3Na , SO^4Na^2 , NaCl , considérées à la température de 15° :

Pour AzO^3Na	$D_1 = 1,0695$	$n - 1 = 0,3450$
» SO^4Na^2	$D_1 = 1,0932$	$n - 1 = 0,3483$
» NaCl	$D_1 = 1,0732$	$n - 1 = 0,3511$

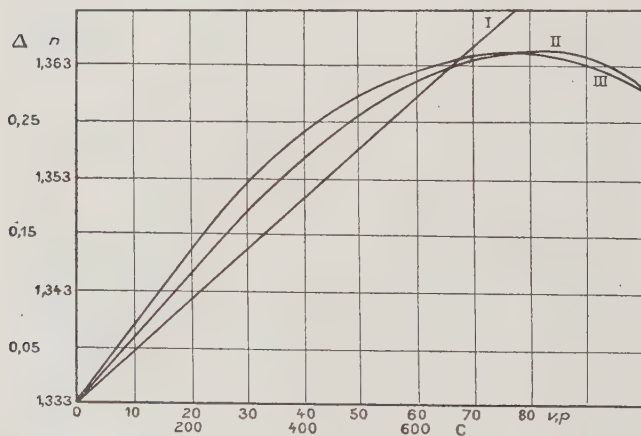
L'ordre des courbes est donc bien celui-ci : AzO^3Na , SO^4Na^2 , NaCl . On peut voir également que la solution moléculaire de SOK^2 a un indice plus élevé (1,3434) que celle de SO^4Na^2 (1,3433). Ce faible écart, de l'ordre de grandeur des erreurs, peut expliquer que Faucon (58) ait trouvé juste le contraire.

Remarque II. — Il est possible de mettre en évidence d'autres hydrates.

Il suffit de tracer la courbe des variations d'indices entraînés par la contraction de volume de la solution. Comme le montre la figure 21, la courbe I de n en fonction de V passe par un maximum en même temps que la courbe II donnant le coefficient de contraction c . Ce maximum correspond à $p = 70$ pour 100 environ, c'est-à-dire à l'hydrate $\text{SO}^4\text{H}^2, 2\text{H}^2\text{O}$.

On voit aussi qu'il y a analogie entre la façon dont se comportent l'acide sulfurique dissous dans l'eau et l'alcool dans le même solvant. La valeur de la contraction de volume est pour l'alcool de 2,5 à 3 pour 100; pour l'acide sulfurique, de 7 à 9 pour 100, suivant qu'il s'agit d'acide à 66° Baumé ou d'acide pur; pour l'acide azotique, de 8,7 pour 100. Pour des sels tels que KCl, NaCl, elle est de 3 à 4 pour 100. La courbe III (*fig. 20*) montre, pour

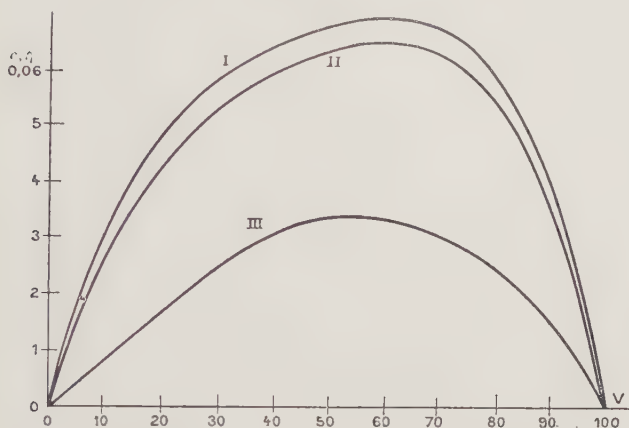
Fig. 20.



l'alcool, un maximum pour $p = 78$ pour 100 environ, indiquant l'hydrate $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}, \text{H}^2\text{O}$, et la courbe III (*fig. 21*) indique un maximum entre 52 et 53 pour 100

en volume, c'est-à-dire pour l'hydrate $C_2H_6O, 3H_2O$, ce qui correspond bien au maximum de contraction.

Fig. 21.



3. RELATION ENTRE n ET C . — Grâce à la connaissance de la densité, on peut aussi tracer les courbes donnant les indices en fonction de la concentration (teneur en grammes par litre). Dans ce cas également, il n'y a pas proportionnalité entre n et C .

Les courbes sont en général concaves vers l'axe des abscisses et peuvent présenter, comme les précédentes, un maximum ainsi qu'on le voit nettement sur la figure 17 (courbe II) et sur la figure 20 (courbe II).

4. RELATION ENTRE Δ ET C . — Au contraire, si l'on construit des courbes en portant en ordonnées la quantité $\Delta = n - n_e$ qui représente, comme je l'ai dit précédemment, l'influence du corps dissous sur la lumière et en abscisses la concentration C , on obtient en général des droites, c'est-à-dire un résultat plus simple que lorsqu'on porte l'indice n de la solution en ordonnées.

Par exemple, on a

$$\frac{n - n_e}{C_1} = \frac{n_s - 1}{C_1} = \frac{\Delta_1}{C_1} = K_1.$$

Les droites III (*fig.* 17) et I (*fig.* 20) sont la représentation graphique de cette loi pour SO^4H^2 et $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$.

On a également, en utilisant la loi de Lorentz,

$$\frac{g - g_e}{C_1} = \frac{g_s}{C_1} = \frac{\Delta_2}{C_1} = K_2.$$

La droite IV (*fig.* 17) montre, dans ce cas, la proportionnalité de l'effet optique du corps dissous à la concentration.

D'ailleurs les Tableaux donnés précédemment montrent bien que les quantités K_1 ou K_2 sont à très peu près constantes : cette loi est donc exacte lorsqu'on tient compte de la part due à l'eau à l'aide des lois de Gladstone ou de Lorentz. Les résultats calculés par les deux méthodes sont différents, mais varient dans le même sens.

Pour SO^4H^2 , par exemple, K_1 ne varie que de 0,000238 à 0,000230 et K_2 ne varie que de 0,0001380 à 0,0001407, lorsque le pourcentage varie de 3 à 95 pour 100. Ce résultat est d'autant plus remarquable que la courbe représentant n en fonction de C passe, nous l'avons vu, par un maximum. On retrouve d'ailleurs la même constance pour les quarante-quatre autres corps que j'ai étudiés et pour lesquels j'ai également donné des résultats détaillés.

On peut donc déduire de mes expériences la loi suivante :

Dans une dissolution, l'influence optique du corps dissous est proportionnelle à la concentration.

§. LOI GÉNÉRALE DE PROPORTIONNALITÉ DE Δ A C . CONSTANCE OPTIQUE DU CORPS DISSOUS. — En consultant les Tableaux numériques donnés précédemment pour différents corps, on voit en réalité une très légère variation de K_1 ou de K_2 au fur et à mesure que la dilution augmente. Le fait est assez marqué pour SO^4H^2 et LiCl . Si l'on considère cependant l'écart maximum entre les valeurs extrêmes de K_1 ou K_2 , on remarque que ces va-

leurs diffèrent d'une quantité très sensiblement égale aux écarts fournis par l'expérience. Par exemple, pour SO^4H^2 , K_1 varie de 0,000230 à 0,000238, soit une variation de 3 pour 100. L'erreur possible (voir Tableau, p. 82) est de 4 pour 100 au maximum. Pour KCl , K_1 varie de 0,0002556 à 0,0002485, soit un écart de 2,9 pour 100, et l'erreur expérimentale peut atteindre 3,2 pour 100; K_2 varie de 0,0001455 à 0,0001500, soit un écart de 3,1 pour 100, et l'erreur expérimentale peut atteindre 6 pour 100.

La loi précédente paraît donc exacte, au moins en première approximation, aux erreurs d'expérience près.

Cette loi s'applique d'ailleurs aussi bien au cas où l'on emploie la loi de Gladstone pour calculer la part due au corps dissous dans le retard apporté par la solution à la propagation de la lumière qu'au cas où la loi de Lorentz est utilisée. Elle peut donc être considérée comme une *loi générale*.

On peut objecter que les erreurs d'expérience pourraient être diminuées en agissant sur les plus importantes, celles de titrage; mais il y a une limite au delà de laquelle la concentration n'a plus d'influence sur l'indice qui n'est connu qu'à la quatrième décimale.

Par exemple, pour KCl , une différence de pourcentage de 2,12 pour 100 entraîne une différence d'indice de 0,0029, c'est-à-dire que 0,1 pour 100 dans le titre fait varier l'indice de 0,0001. L'indice de réfraction n'apparaît donc pas comme une grandeur variable avec une très grande sensibilité. Le Tableau suivant montre d'ailleurs nettement qu'on n'a aucun intérêt à augmenter la précision sur la concentration au delà de celle que l'on a sur les autres grandeurs physiques n et D :

Solution à 24,26 pour 100 KCl, titrage direct par pesée.

Erreur relative pour 100 sur :	p	0,05	0,005	0,0005
	D	0,008	0,008	0,008
	C_1	0,038	0,013	0,008
	$100 - p$	0,01	0,001	0,0001
	D_1	0,008	0,008	0,008
	$n_1 - 1$..	0,029	0,029	0,029
Erreur absolue sur :	n_e	0,047	0,038	0,037
	n_1	0,0001	0,0001	0,0001
	n_e	0,00012	0,00011	0,00011
	$n - n_e$..	0,00022	0,00021	0,00021
Valeur de : $n - n_e$..		0,0721	0,0721	0,721
Erreur relative sur :	Δ_1	0,30	0,29	0,29
	K_1	0,36	0,30	0,30

Pour les corps et surtout pour les sels à l'état dissous, dans une solution aqueuse, la loi de proportionnalité de la grandeur optique Δ à la concentration C est assez exacte pour que la valeur moyenne du rapport $K = \frac{\Delta}{C}$ donne, pour chaque corps dissous, une constante qui le caractérise.

J'appellerai K la *constante optique du corps dissous*.
Je donnerai la constante optique K_1 pour les divers corps que j'ai étudiés :

Corps.	$K_1 10^6$.	Corps.	$K_1 10^6$.	Corps.	$K_1 10^6$.
$SO^4 H^2$	236,8	$Sn Cl^4$	257,1	$SO^4 Ti^2$	114,4
$SO^4 Na^2$	184,6	$Sn Cl^2$	279,0	$Az O^3 Ag$	163,1
$Cu Cl^2$	246,8	$Hg Cl^2$	142,2	$(Az O^3)^2 Cu$. .	211,6
$Mg Cl^2$	305,2	$SO^4 Li^2$	222,7	$(Az O^3)^2 Mg$. .	244,9
$Zn Cl^2$	230,0	$SO^4 Cu$	177,6	$(Az O^3)^2 Pb$. .	160,5
$Ba Cl^2$	185,9	$Az O^3 H$	279,1	$Na Br$	211,1
$Sr Cl^2$	220,2	$Az O^3 Na$	223,5	$(SO^4)^3 Al^2$. . .	206,8
$SO^4 K^2$	189,2	$Az O^3 K$	221,0	$H Cl$	394,6
$SO^4 Am^2$	302,1	$Az O^3 Am$	321,4	$Na I$	220,1
$Cu Cl^2$	291,0	$Az O^3 Li$	261,3	$K Br$	213,7
$Al^2 Cl^6$	315,5	$SO^4 Mg$	194,3	$K I$	221,0

Corps.	$K_1 10^6$.	Corps.	$K_1 10^6$.	Corps.	$K_1 10^6$.
Na OH.....	237,7	SO ³ Na ²	226,2	Li Cl.....	350,4
K OH.....	229,8	S ² O ³ Na ²	268,0	SO ³ Zn ⁽¹⁾	168,3
Na Cl.....	269,0	Az O ² K.....	222,3	CO ³ K ² (1)....	215,3
K Cl.....	254,2	Cl O ³ K.....	211,5	(Az O ³) ² Ca (1).	234,1
Az H ¹ OH....	433,5	Am Cl.....	422,7		

J'indiquerai aussi quelques valeurs de la constante optique K_2 :

Corps.	$K_2 10^6$.	Corps.	$K_2 10^6$.	Corps.	$K_2 10^6$.
SO ³ H ²	140,0	H Cl.....	229,5	Az O ³ H... ..	171,6
SO ³ Na ²	105,5	Na Cl.....	156,9	Az O ³ Na.....	131,7
SO ³ K ²	110,4	K Cl.....	149,1	Az O ³ K.....	130,4
SO ³ Am ²	177,1	Am Cl.....	249,5	Az O ³ Am... ..	190,7
SO ³ Li ²	126,6	Li Cl.....	204,8	Az O ³ Li.....	152,0
SO ³ Cu.....	96,4	Cu Cl ²	173,1	(Az O ³) ² Cu ..	120,1
SO ³ Mg.....	110,4	Mg Cl ²	138,8	(Az O ³) ² Mg..	143,2

6. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE ET DE LA LONGUEUR D'ONDE SUR LA CONSTANTE OPTIQUE. — D'après le Tableau (p. 81), on voit que, dans les limites où j'ai opéré, la température n'a pas beaucoup d'influence sur la constante K_1 ou la constante K_2 .

On peut répéter pour une radiation quelconque du spectre visible tout ce qui a été dit pour la raie D. Chaque corps dissous a une constante optique caractéristique de la longueur d'onde de la lumière qui le traverse. Pour une radiation donnée, la constante optique est sensiblement invariable; avec des concentrations différentes, les actions sur la lumière d'une longueur d'onde définie sont à peu près proportionnelles ⁽²⁾ à ces concentrations.

(1) Pour ces trois corps, je n'ai fait qu'une seule solution.

(2) La correction indiquée par Pulfrich appliquée aux solutions saines montre, comme pour les mélanges, que le rapport $a = \frac{\eta}{c}$ n'est pas constant; que le coefficient correctif $\frac{1-\eta}{1-\eta}$ ne diffère que peu de l'unité aux erreurs d'expérience près. Voici un exemple pour l'acide

7. LOI ÉTENDUE JUSQU'AU CORPS SOLIDE OU LIQUIDE. — Si la loi précédente est suffisamment exacte, on doit trouver pour une concentration $p=100$, c'est-à-dire pour le corps non dissous, la même constante optique que pour le corps à l'état dissous :

$$K_1 = \frac{n_s - 1}{C} = \frac{n_2 - 1}{1000 d_2} \quad (1),$$

en appelant n_1 et d_1 l'indice et la densité du corps non dissous.

On sait déjà par les travaux de Gladstone et Hibbert (73) et de Le Blanc et Rohland (99) qu'il y a une concordance assez satisfaisante entre les expressions $\frac{n_s - 1}{d_s}$ et $\frac{n_2 - 1}{d_2}$

sulfurique :

Volumes pour 100. SO ⁴ H ² .	$\frac{\eta}{c} = a.$	$\frac{1-c}{1-\eta_1}$	Volumes pour 100. SO ⁴ H ² .	$\frac{\eta}{c} = a.$	$\frac{1-c}{1-\eta_1}$
(95,38)			50	1,076	1,0051
90	1,096	1,0033	40	1,097	1,0060
80	1,086	1,0048	30	1,100	1,0056
70	1,079	1,0053	20	1,090	1,0040
60	1,086	1,0060	10	1,076	1,0020

Pour la solution à 50 pour 100 en volume, par exemple, pour les erreurs absolues :

1° Sur V...	0,02	Sur D...	0,0001	Sur n ...	0,0001
2° » ...	0,05	» ...	0,0005	» ...	0,0001

on a :

1° Erreur relative	{	Sur c	1,6	η	1,5	a	3,1
(pour 100)	{	» $1-c$.	0,1	$1-\eta_1$.	0,1	$\frac{1-c}{1-\eta_1}$.	0,2
2° Erreur relative	{	Sur c	3,0	η	2,7	a	5,7
(pour 100)	{	» $1-\eta_1$.	0,2	$1-\eta_1$.	0,2	$\frac{1-c}{1-\eta_1}$.	0,4

(1) On a en effet

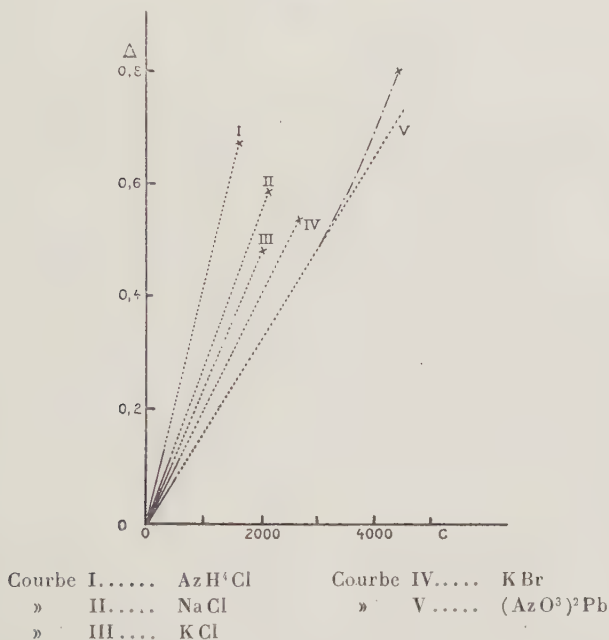
$$(n_s - 1) V = (n_2 - 1) v_2 \quad \text{ou} \quad (n_s - 1) \frac{100}{D} = \frac{(n_2 - 1)}{d_2} \rho.$$

Comme $C = 10 p D$, on a bien $\frac{n_s - 1}{C} = \frac{n_2 - 1}{1000 d_2}$.

dans le cas de quelques sels métalliques ⁽¹⁾; comme $C = 1000 d_s$, d_s étant la densité du corps dissous, la formule précédente paraît ainsi confirmée.

La figure 22 donne une idée des résultats obtenus; la partie pleine des droites qui ont comme coefficient angulaire la constante K déduite de l'étude des solutions indique quelle région a été utilisée pour extrapoler jusqu'à l'indice du corps non dissous et quelle incertitude résulte de l'utilisation d'une si faible étendue; outre cette cause qui peut déjà expliquer en partie l'écart entre les valeurs des constantes optiques du sel solide et du sel

Fig. 22.



⁽¹⁾ Le Blanc et Rohland ont donné des résultats pour les sels cubiques; Gladstone et Hibbert ont considéré les sels biréfringents, en prenant l'indice moyen du cristal. Pope (111) et Tutton (127) ont opéré d'une façon analogue.

dissous, il y a d'assez grosses erreurs sur l'indice et surtout sur la densité du sel solide. La concordance est donc bien meilleure qu'elle ne le paraît de prime abord entre les deux valeurs de K , mais on ne peut cependant affirmer leur identité.

Prenons par exemple le chlorure de potassium et le chlorure de sodium dont les indices sont bien connus d'après les mesures de Rubens (115) :

Corps.	n_2 .	d_2 .	K. 10 ⁶		Écarts pour 100.	Erreurs pour 100		
			observé (solide).	calculé (dissous).		sur K observé.	sur K calculé.	totales.
K Cl.	1,4904	1,98	248	254	2,4	1,0	1,0	2,0
Na Cl.	1,5443	2,15	253	269	5,9	3,7	1,0	4,7
		2,10	259	»	3,7	»	»	

Pour résoudre définitivement cette importante question il faudrait sacrifier, comme l'a déjà fait Gladstone, un échantillon de sylvine et de sel gemme dont on déterminerait les constantes physiques.

On aurait ainsi une valeur de K pour le corps solide, et en dissolvant le *même échantillon* dans l'eau on pourrait calculer, d'après les constantes physiques de la solution et du solvant, la valeur de K pour le corps dissous (¹). Une telle expérience a d'ailleurs été faite par Tutton (127) sur les sulfates de potassium, cæsium et rubidium et a donné des écarts de 1 à 2 pour 100. De même, pour les sélénates des mêmes corps, on a trouvé un écart de cet ordre de grandeur.

Les exemples suivants ne sont pas moins instructifs que les précédents, mais ne permettent pas de conclure dans tous les cas à l'égalité des constantes du corps dissous

(¹) Cette expérience est coûteuse, si l'on veut une matière bien définie et transparente. Je ne désespère pas de trouver des circonstances favorables à sa réalisation.

et du corps non dissous :

Corps.	K. 10 ⁶		Corps.	K. 10 ⁶	
	solide.	dissous.		solide.	dissous.
KBr.....	204	214	SO ³ Cu (2) ..	177	178
KI.....	216	221	SO ⁴ Mg....	200	194
RbCl.....	174	181	BaCl ²	189	186
Am Cl.....	429	422	Az O ³ Na....	223	224
Cl O ³ Na....	209	206	Az O ³ K....	211	221
(Az O ³) ² Sr.	192	194	SO ⁴ K ² (3) ..	185	189
(Az O ³) ² Ba.	176	172	SO ⁴ Rb ² . .	142	144
(Az O ³) ² Pb.	173	161 (1)	SO ⁴ Cs ² . . .	131	132

8. COMPARAISONS ENTRE LA FORMULE DE GLADSTONE ET LA FORMULE DE LORENTZ, AU POINT DE VUE DE LA RÉFRACTION. — Dans le chapitre précédent, je n'ai considéré que l'extension de la loi $\Delta_1 : C_1 = K_1 = \text{const.}$ jusqu'au corps non dissous dans le cas de l'hypothèse de Gladstone. On peut se demander si la loi de Lorentz ne donne pas de meilleurs résultats, non seulement lorsqu'on compare les valeurs de $\Delta_2 : C_1 = K_2$ pour des solutions d'un sel à diverses concentrations (valeurs qui doivent être identiques, puisque $K_2 = \text{const.}$), mais encore lorsqu'on compare la constante optique du sel dissous et celle du sel non dissous.

Le Tableau suivant résume, pour quelques corps, les résultats que j'ai obtenus pour les coefficients K_1 et K_2 des corps à l'état dissous ou à l'état non dissous, en utilisant dans ce dernier cas les données fournies par les auteurs précités :

(1) Écart : 6,9 pour 100. Erreur possible sur la densité : 5,3 pour 100.

(2) Pour les sels cristallisés, on a retranché l'effet de l'eau de cristallisation en attribuant à cette eau la constante optique $K. 10^6 = 333$.

(3) Les indices moyens sont employés par Pope et Tutton pour calculer K ; ils sont donnés par exemple pour le système anorthique par la formule $\frac{\alpha + \beta + \gamma}{3}$, pour le système hexagonal par $\frac{2\alpha + c}{8}$. Les valeurs de $K. 10^6$ sont (sauf pour SO^4Rb^2 et SO^4Cs^2) pour les solutions tirées de mes expériences.

K Cl.			K Br.		
K. 10 ⁶ . Formules de :			K. 10 ⁶ . Formules de :		
<i>p.</i>	Gladstone.	Lorentz.	<i>p.</i>	Gladstone.	Lorentz.
100	{ 246,5	143,5	100	204,2	118,0
	{ 248,0	146,1	36,88	213,3	124,7
24,26	254,8	149,5	34,07	213,4	124,7
22,14	255,6	150,0	31,08	213,5	124,8
19,97	255,0	150,0	27,97	213,3	124,7
17,74	255,5	149,9	24,64	213,8	124,9
15,42	254,8	149,5	21,04	212,8	124,5
13,06	254,6	149,5	17,38	213,4	124,7
10,61	253,9	148,9	13,46	213,4	124,7
8,10	253,5	148,7	9,29	214,5	124,8
5,49	253,4	148,7	4,76	215,4	124,0
2,77	248,5	145,5			
Az O ³ Na			Az O ³ K		
100	222,7	131,0	100	202,4	121,8
40,09	222,6	131,4	19,84	221,1	130,9
37,00	222,7	131,3	18,06	219,3	129,7
33,71	223,7	132,0	16,25	219,4	129,4
30,25	222,9	131,5	14,42	219,9	129,9
26,64	222,5	131,0	12,51	221,9	131,2
22,82	221,9	130,7	10,55	219,1	129,6
18,77	223,0	131,5	8,54	219,9	130,0
14,48	223,9	131,9	6,50	220,3	130,0
9,96	223,7	131,6	4,40	223,6	130,6
5,13	228,3	134,5	2,23	225,8	132,8
KI.			Na Cl.		
100	215,7	120,4	100	{ 251,0	143,7
37,91	221,5	127,9		{ 253,0	146,9
32,35	222,6	128,9		{ 259,0	150,4
25,48	222,1	128,0	25,65	270,2	157,4
21,89	221,4	127,7	23,46	270,2	157,3
18,08	219,4	126,5	21,21	270,9	157,9
9,65	218,1	125,5	18,90	269,7	157,2
(Az O ²) ² Pb			16,46	269,6	157,1
100	172,6	92,8	14,07	270,1	157,4
24,73	164,1	94,2	11,36	269,1	156,8
20,65	163,1	93,5	8,70	269,3	156,9
16,19	159,7	92,1	5,92	268,5	156,9
13,81	159,7	92,0	2,99	262,1	154,0
11,31	159,8	92,0			
5,93	156,6	89,4			

On peut déduire de l'étude de ce Tableau les conclusions suivantes :

Calculons pour chaque corps la variation relative des quantités K_1 et K_2 , lorsque la concentration varie :

1° Dans le cas où l'on considère les solutions du corps dissous ;

2° Dans le cas où l'on considère les solutions du corps dissous et le corps non dissous.

Cette variation relative est le rapport de la différence entre la plus grande et la plus petite valeur des grandeurs K_1 et K_2 à la plus grande. Évaluée en tant pour 100, elle prend les valeurs suivantes :

Corps.	Variation relative pour 100 des coefficients K_1 et K_2 pour le corps dissous.		Variation relative pour 100 des coefficients K_1 et K_2 pour le corps dissous et pour le corps non dissous.	
	Formule de Gladstone.	Formule de Lorentz.	Formule de Gladstone.	Formule de Lorentz.
K Cl	2,8	3,0	3,6	3,0
K Br	1,2	0,8	5,2	5,6
K I	2,0	2,6	3,0	6,6
Na Cl	3,2	2,5	7,3	7,6
Az O ³ Na	2,8	2,6	2,4	2,6
Az O ³ K	3,0	2,6	10,4	8,3
(Az O ³) ² Pb . . .	5,1	5,1	9,2	5,0

Il n'y a donc pas de différence sensible entre la loi de Gladstone et celle de Lorentz quand on considère uniquement l'action du corps dissous. Si l'on compare le corps dissous au corps non dissous, on ne peut conclure non plus à l'avantage d'une loi sur l'autre.

Il y a une explication possible de ce résultat. Il ne faut pas oublier, en effet, que l'on peut écrire

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d} = \frac{(n - 1)}{d} \frac{n + 1}{n^2 + 2},$$

$$K_2 = K_1 \frac{n + 1}{n^2 + 2}.$$

Ce sont surtout les variations de $\frac{n-1}{d}$ qui entraînent les variations de la grandeur $\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{1}{d}$. Si le terme $\frac{n+1}{n^2+2}$ est à peu près constant pour toutes les concentrations, on conçoit donc que les variations relatives seront très sensiblement les mêmes, que l'on considère la constante optique K_1 ou la constante optique K_2 . Or l'expérience confirme en général dans des limites assez larges de concentrations (quelquefois jusqu'au corps non dissous) la constance du rapport $\frac{K_2}{K_1}$.

En voici la preuve pour quelques corps :

SO ⁴ H ² .				Az O ³ Na.	
<i>p.</i>	$\frac{K_2}{K_1}$	<i>p.</i>	$\frac{K_2}{K_1}$	<i>p.</i>	$\frac{K_2}{K_1}$
95,38	0,599	29,68	0,592	100	0,588
89,87	596	27,20	591	40,09	590
83,88	594	24,60	591	37,00	590
77,33	593	21,92	591	33,71	590
70,15	592	19,15	591	30,25	590
61,69	591	16,26	591	26,64	589
52,36	591	13,26	592	22,82	589
41,99	590	10,15	592	18,77	589
30,14	588	6,93	590	14,48	589
16,18	590	3,41	590	9,96	588
				5,13	589

Au point de vue de la réfraction, la loi de Gladstone et la loi de Lorentz doivent donc apparaître comme sensiblement équivalentes. A cause de sa plus grande simplicité, j'ai employé de préférence la loi de Gladstone.

9. COMPARAISONS ENTRE LA FORMULE DE GLADSTONE ET LA FORMULE DE LORENTZ, LORSQU'ON TIEN COMPT DE LA DISPERSION. — J'anticipe un peu sur les résultats qui vont être donnés au Chapitre de la dispersion, mais je dois montrer maintenant, si je veux coordonner la conclusion qui va suivre à celle qui précède, que la loi de Lorentz

paraît plus exacte que la loi de Gladstone ou la loi de Newton, si l'on tient compte de la dispersion.

Pour tenir compte de la dispersion, je calcule pour le corps dissous les indices de ce corps pour les trois raies C, D, F à l'aide des données expérimentales fournies par l'étude de la solution; ces trois indices sont calculés d'après les valeurs $n_s^2 - 1$, $n_s - 1$, $\frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2}$ que peuvent donner les lois de Newton, de Gladstone et de Lorentz. Si j'ai

$$n_s^2 - 1 = a,$$

$$n_s - 1 = b,$$

$$\frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2} = c,$$

j'en déduis

$$n_s = \sqrt{1 + a},$$

$$n_s = 1 + b,$$

$$n_s = \sqrt{\frac{1 + 2c}{1 - c}}.$$

Je calcule ensuite, pour chacune des trois formules, quels seraient les indices du corps dissous si les constantes optiques étaient celles du corps non dissous se rapportant aux raies C, D, F. La comparaison entre les deux cas ⁽¹⁾ est faite par la considération du *pouvoir dispersif moyen*

$$\frac{(n_s)_F - (n_s)_C}{(n_s)_D - 1} = \delta.$$

Voici le résultat de la comparaison des trois lois pour deux corps, au point de vue de la réfraction et au point de vue de la dispersion relative aux raies C et F :

(¹) Ces cas sont désignés I et II dans le Tableau suivant.

1^o Réfraction.

Variations relatives des constantes optiques
pour la raie D quand on compare le corps dissous
au corps non dissous.

Corps.	Loi de Newton.	Loi de Gladstone.	Loi de Lorentz.
(Az O ³) ² Pb.....	20,0 p. 100	10,4 p. 100	8,3 p. 100
KI.....	1,6 »	3,0 »	6,6 »

2^o Dispersion.

(Az O³)²Pb. — Solution : 30,1 pour 100.

Loi de :	n_c			$\delta = \frac{F-C}{D-1}$	Variation relative de δ pour 100.
	C.	D.	F.		
Newton.	I.... 1,0815	1,0821	1,0864	0,0597	9,4
	II.... 1,0910	1,0923	1,0960	0,0541	
Gladstone.	I.... 1,0652	1,0660	1,0677	0,0378	9,5
	II.... 1,0686	1,0694	1,0715	0,0418	
Lorentz.	I.... 1,0568	1,0573	1,0587	0,0331	1,5
	II.... 1,0560	1,0565	1,0579	0,0336	

KI. — Solution : 32,06 pour 100.

Newton.	I.... 1,1098	1,1116	1,1163	0,0582	12,8
	II.... 1,1212	1,1264	1,1276	0,0507	
Gladstone.	I.... 1,0907	1,0919	1,0950	0,0467	7,3
	II.... 1,0890	1,0902	1,0929	0,0433	
Lorentz.	I.... 1,0809	1,0817	1,0835	0,0318	1,6
	II.... 1,0759	1,0766	1,0783	0,0313	

Au point de vue de la dispersion, la loi de Lorentz paraît donc nettement supérieure à la loi de Gladstone et à la loi de Newton.

10. COMPARAISONS DES PROPRIÉTÉS RÉFRACTIVES ET DISPERSIVES D'UN SEL DISSOUS ET D'UN GAZ. — Si, comme je l'ai considéré, un sel est, dans sa solution dont il occupe tout le volume, l'analogue d'un gaz, je puis déduire quelques considérations intéressantes de cette analogie. De nombreux auteurs (37) ont étudié l'influence de la

compression sur l'indice d'un gaz. Pour ne parler que des expériences les plus récentes, Gale (67), par exemple, a trouvé que les formules caractérisant le pouvoir réfringent étaient valables sans distinction, jusqu'à 20^{atm}. Magri (104) a étudié l'indice de l'air jusqu'à une pression de 193^{atm} et a conclu que seule l'expression $\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{1}{d} = \text{const.}$ semble se maintenir très sensiblement constante.

Les expériences faites sur les solutions correspondent à celles effectuées sur un gaz comprimé à des pressions élevées; nous avons d'ailleurs vu que ces expériences n'ont été réalisées que sur un seul gaz, l'air.

Si j'appelle d_s la densité d'un corps dissous occupant à la pression atmosphérique le volume de la solution, D la densité du même corps non-dissous, si, par analogie, je remplace le corps dissous par un gaz, il faudra exercer une pression $\frac{D}{d_s} = p_s$ atmosphères pour amener le volume de l'unité de masse du gaz de la densité d_s à la densité D.

Le Tableau suivant donne les valeurs de ces pressions p_s pour quelques sels, d_s étant la densité du sel dissous dans la solution la plus étendue.

Corps.	D.	d_s .	P_s en atmosphères.
KCl.....	1,989	0,0282	70
KBr.....	2,738	0,0492	56
KI.....	3,091	0,1037	30
Az O ³ Na.....	2,244	0,0530	42
Az O ³ K.....	3,05	0,0226	135
(Az O ³) ² Pb.....	4,53	0,0626	72
Na Cl.....	2,167	0,0305	70

Malgré ces énormes variations de densité, on a vu précédemment que la constante optique varie peu. Prenons, par exemple, le chlorure de potassium. Pour des changements de concentration de 100 à 2,77, correspondant pour un gaz à une compression de 70^{atm}, K_1 ne varie que

de 3 pour 100. Mais, en utilisant les expériences sur les solutions diluées dont je vais parler dans le Paragraphe suivant, on peut dire que, lorsque la concentration varie de 100 à 0,06, cette variation correspondant pour un gaz à une compression de 3000^{atm} , K_1 ne varie que de 5 pour 100.

Toutes les conclusions précédentes sont donc vraies lorsque la compression des corps varie dans de larges limites.

Mais les expériences sur les solutions ont l'avantage sur celles que l'on pourrait faire avec un gaz d'être effectuées à la même température sans exiger de compression, le passage du corps non-dissous à l'état dissous ou le passage inverse se faisant à la pression atmosphérique.

On n'a donc pas à craindre des écarts systématiques analogues à ceux donnés par la loi de Lorentz pour des températures différentes ⁽¹⁾, ni les polymérisations qui peuvent se produire quand on comprime directement un corps.

11. NON-INFLUENCE DE L'IONISATION ET DE L'HYDRATATION. — Bary (10), Borgésius (21), Hallwachs (78), Bremer (24) ont montré, sur des solutions étendues, le peu d'influence de l'état d'ionisation de la solution sur l'indice de réfraction.

Je n'ai guère opéré que sur des solutions relativement concentrées et j'arrive à cette conclusion que le coefficient K du corps dissous varie très peu avec la concentration ⁽²⁾. Dijken (44) a fait des mesures d'indices et de densités pour des solutions très diluées. En calculant K d'après les résultats des expériences de M. Dijken, on

⁽¹⁾ La loi donne toujours un chiffre plus faible pour le liquide que pour la vapeur [Lorentz et Prytz (37), Prince Galitzine et Wilip (68)].

⁽²⁾ J'entends ici par coefficient K du corps dissous, la valeur particulière trouvée pour une solution, la constante optique étant la moyenne des coefficients K pour un certain nombre de solutions.

trouve pour les corps que nous avons tous deux étudiés des valeurs très voisines. Pour quelques corps, on a, par exemple :

	Chéneveau.			Dijken.		
K Cl . . .	$p = 24,26$	$K \cdot 10^6 = 254,8$	} 234,2	$p = 3,71$	$K \cdot 10^6 = 253,8$	} 236,9
	$= 2,77$	$= 248,5$		$= 0,058$	$= 260,1$	
Az H ³ Cl.	$p = 24,25$	$K \cdot 10^6 = 422,1$	} 422,7	$p = 5,34$	$K \cdot 10^6 = 419,2$	} 420,9
	$= 5,13$	$= 425,2$		$= 0,088$	$= 423,5$	
SO ⁴ Li ² ..	$p = 18,77$	$K \cdot 10^6 = 221,6$	} 222,7	$p = 1,36$	$K \cdot 10^6 = 222,3$	} 222,4
	$= 4,24$	$= 223,3$		$= 0,034$	$= 222,5$	

Tous ces corps sont cependant des électrolytes et leurs propriétés varient énormément, d'après la théorie d'Arrhénius, lorsqu'on les considère en solutions concentrées ou en solutions étendues.

Des expériences d'Hallwachs (78) sur les solutions de sucre et d'autres plus récentes de Zoppellari (146) sur des non-électrolytes en dissolution, il est facile de déduire que le coefficient K varie très peu avec la concentration des solutions; les variations sont du même ordre de grandeur que pour les solutions d'électrolytes.

Zecchini (145) a également, après moi, montré que le pouvoir réfringent spécifique croît peu avec la dilution pour les acides et que, dans le cas des sels, il est en général indépendant de la concentration (1).

Enfin, on a vu que K a sensiblement la même valeur pour le sel solide et le sel dissous.

En résumé, on peut conclure :

Que l'influence du corps dissous sur la marche des

(1) D'après certains auteurs, l'influence de l'ionisation se manifeste par les variations du rapport $\frac{n-n_0}{v}$ ou $\frac{n-n_0}{p}$ (n_0 , indice du solvant). Ils concluent, par exemple, à l'ionisation parce que le rapport $\frac{n-n_0}{p}$ diminue quand p augmente. Or, ce rapport ne tient pas compte de la contraction de volume et j'ai montré que la variation du volume moléculaire expliquait cette diminution du rapport $\frac{n-n_0}{p}$.

rayons lumineux semble être une propriété atomique additive. La constante optique qui la caractérise est indépendante de l'état d'ionisation du corps dissous; elle ne dépend pas non plus des hydrates qui ont pu se former (30).

CHAPITRE II.

Pouvoir réfringent moléculaire et pouvoir réfringent équivalent.

1. VALEURS DES POUVOIRS RÉFRINGENTS ÉQUIVALENTS. — On peut appeler *pouvoir réfringent moléculaire du corps dissous* le produit $K \times M = K_M$ ($K = \frac{\Delta}{C}$, M poids moléculaire) qui, comme la constante optique K , est très sensiblement invariable quelle que soit la dilution; et *pouvoir réfringent équivalent* K_e le quotient du pouvoir réfringent moléculaire par la valence ν qui unit les deux atomes dans la molécule ou les deux ions dans la molécule ionisable

$$K_e = \frac{\Delta}{C} \frac{M}{\nu}.$$

J'ai rassemblé dans le Tableau suivant les valeurs des pouvoirs réfringents équivalents $K_e \frac{M}{\nu}$ que j'ai obtenues pour un certain nombre de substances dissoutes. Les nombres placés en seconde ligne sont déduits des expériences de Dijken sur les solutions très étendues. Ces résultats s'accordent, en général, assez bien avec ceux que l'on peut tirer des déterminations des auteurs qui se sont occupés de cette question (1). J'y ai joint également le

(1) Les résultats empruntés aux auteurs sont les suivants : sels de Cd et ZnI_2 , de Muynck (43); HI, HBr, AzH^4I , ClO^3Na , Co^3Na^2 , Gladstone et Hibbert (73); RbCl, Conroy (39); SO^4Rb^2 et SO^4Cs^2 , Gladstone et Hibbert; $(AzO^3)^2Ba$ et $(AzO^3)^2Sr$, Walter (139). L'ordre de grandeur des limites de concentration est comparable à celui de mes expériences.

résultat de quelques-unes de ces déterminations (en chiffres gras) pour obtenir un Tableau plus complet.

Le Tableau est à double entrée. La valeur de K_e relative à AzO^3Na , par exemple, se trouve dans la colonne au-dessous de AzO^3 et sur la rangée à droite de Na.

TABLEAU I.

	OH.	Cl.	$\frac{1}{2}\text{SO}^4$.	AzO^3 .	Br.	I.
H.....	0,0060 ⁽¹⁾	0,0144	0,0116	0,0176	0,0208	0,0323
»	»	145	115	176	»	»
Li.....	»	0,0149	0,0122	0,0180	»	»
»	»	147	122	187	»	»
Az H ⁴ ..	0,0152	0,0226	0,0199	0,0257	»	0,0402
»	»	225	199	258	»	»
Na....	0,0095	0,0157	0,0131	0,0190	0,0217	0,0330
»	»	158	132	188	»	»
K.....	0,0129	0,0189	0,0165	0,0223	0,0254	0,0367
»	»	191	165	222	»	»
Rb....	»	0,0218	0,0192	»	»	»
$\frac{1}{3}\text{Al}...$	»	0,0140	0,0118	»	»	»
$\frac{1}{2}\text{Mg}..$	»	0,0145	0,0117	0,0181	»	»
»	»	148	121	180	»	»
$\frac{1}{2}\text{Ca}...$	»	0,0162	»	0,0192	»	»
$\frac{1}{2}\text{Cu}...$	»	0,0165	0,0141	0,0198	»	»
$\frac{1}{2}\text{Zn}...$	»	0,0156	0,0135	»	»	0,0340
»	»	157	139	0,0198	»	»
$\frac{1}{2}\text{Cd}...$	»	0,0181	0,0160	0,0217	0,0243	0,0359
$\frac{1}{2}\text{Sr}...$	»	0,0174	»	0,0205	»	»
$\frac{1}{2}\text{Ba}...$	»	0,0193	»	0,0224	»	»
$\frac{1}{2}\text{Pb}...$	»	»	»	0,0265	»	»
Ag....	»	»	»	0,0277	»	»
Tl.....	»	»	0,0288	»	»	»

(¹) Il est remarquable que le nombre donnant le pouvoir réfringent équivalent de l'eau, à l'état liquide, soit le même que celui que l'on obtient lorsqu'on calcule ce pouvoir réfringent d'après la somme des pouvoirs réfringents des constituants gazeux :

$$\text{H}^2 (\text{gaz}) + \text{O} (\text{gaz}) = \text{H}^2\text{O} (\text{liquide}),$$

$$0,0015 \times 2 + 0,0029 = 0,0059.$$

2. LOIS D'ADDITIVITÉ. — Ces résultats permettent de mettre en évidence des relations additives assez nettes et d'énoncer, sous une forme générale, les lois approchées suivantes, comme l'avaient déjà annoncé Gladstone et Dijken (¹) :

1° *La différence des pouvoirs réfringents équivalents de deux sels de bases B et B' avec un même acide est un nombre indépendant de la nature de l'acide.*

On peut le constater, d'après le Tableau II, où l'on trouve la différence des valeurs de K_e d'un sel et du sel d'ammonium correspondant, et cela pour divers acides (les nombres en chiffres gras se rapportent à la loi de Lorentz) :

TABLEAU II.

	Cl.	$\frac{1}{2}\text{SO}_4$.	AzO ³ .	I.
AzH ⁴ —H :.....	0,0082	0,0083	0,0081	0,0079
	46	48	45	»
AzH ⁴ —Li :.....	0,0077	0,0077	0,0077	»
	46	47	48	»
AzH ⁴ —Na :.....	0,0069	0,0067	0,0067	0,0072
	41	42	42	»
AzH ⁴ —K :.....	0,0037	0,0034	0,0034	0,0035
	21	21	22	»
AzH ⁴ —Rb :.....	0,0008	0,0007	»	»
AzH ⁴ — $\frac{\text{Al}}{3}$:.....	0,0086	0,0081	»	»
AzH ⁴ — $\frac{\text{Mg}}{2}$:.....	0,0081	0,0082	0,0076	»
	47	51	51	»
AzH ⁴ — $\frac{\text{Ca}}{2}$:.....	0,0064	»	0,0065	»
AzH ⁴ — $\frac{\text{Cu}}{2}$:.....	0,0061	0,0058	0,0059	»
	40	40	41	»

(¹) La première loi des modules a été formulée par Bender; Gladstone n'a indiqué que les différences entre les sels de K et de Na, c'est-à-dire n'a donné une conclusion qu'avec un nombre d'expériences peut-être insuffisant pour entraîner la conviction; Dijken n'a trouvé une loi *moyenne* que pour les solutions très diluées (*voir* p. 110).

TABLEAU II (*suite*).

	Cl.	$\frac{1}{2}$ SO ⁴ .	Az O ³ .	I.
Az H ⁺ — $\frac{\text{Zn}}{2}$	0,0070	0,0060	0,0059	0,0062
Az H ⁺ — $\frac{\text{Cd}}{2}$	0,0045	0,0039	0,0040	0,0043
Az H ⁺ — $\frac{\text{Sr}}{2}$	0,0052	»	0,0052	»
Az H ⁺ — $\frac{\text{Ba}}{2}$	0,0033	»	0,0033	»

	OH.	Cl.	$\frac{1}{2}$ SO ⁴ .	Az O ³ .	Br.	I.	$\frac{1}{2}$ CO ³ .	Cl O ³ .
K — Na.	0,0034	0,0032	0,0034	0,0033	0,0037	0,0037	0,0036	0,0037

2° *La différence des pouvoirs réfringents équivalents de deux sels de groupes acides A et A' avec une même base est un nombre indépendant de la nature de la base.*

On peut le vérifier à l'aide du Tableau III.

TABLEAU III.

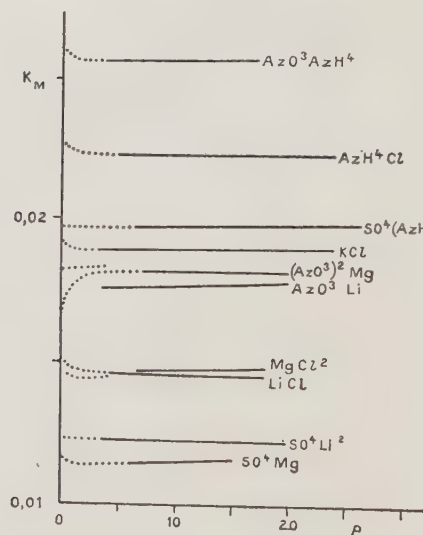
	Az O ³ — Cl.	Cl — $\frac{1}{2}$ SO ⁴ .	Az O ³ — $\frac{1}{2}$ SO ⁴ .	I — Br.	I — Cl.
H	0,0032	0,0028	0,0060	0,0115	0,0179
	24	15	39	»	»
Li	31	27	57	»	»
	18	17	35	»	»
Az H ⁺ . . .	31	27	58	»	176
	20	16	36	»	»
Na	33	26	59	113	173
	19	17	36	»	»
K	34	24	58	113	178
	21	15	36	»	»
Rb	»	26	»	»	»
$\frac{1}{2}$ Cu	33	24	57	»	»
	17	18	35	»	»
$\frac{1}{2}$ Zn	41	21	59	»	183
$\frac{1}{2}$ Cd	36	21	57	116	178
$\frac{1}{2}$ Sr	31	»	»	»	»
$\frac{1}{2}$ Ba	31	»	»	»	»
$\frac{1}{2}$ Mg	36	28	64	»	»
	24	16	40	»	»
$\frac{1}{2}$ Ca	»	30	»	»	»
$\frac{1}{3}$ Al	»	22	»	»	»

Il résulte de l'examen de ces Tableaux qu'il est *impossible de former des modules* pour les divers ions, les lois d'addition n'étant pas rigoureuses.

3. COMPARAISON ENTRE LES RÉSULTATS OBTENUS AVEC LES SOLUTIONS CONCENTRÉES ET AVEC LES SOLUTIONS ÉTENDUES.

— J'ai tracé (*fig. 23*) la représentation graphique de la

Fig. 23.

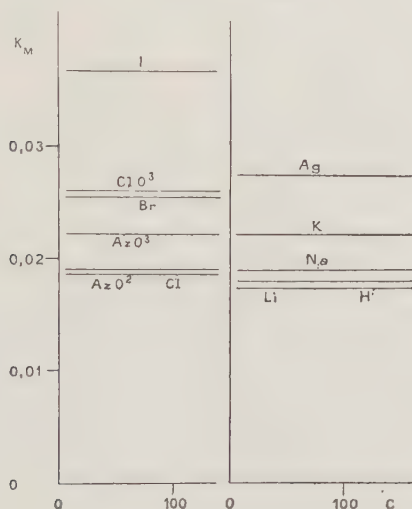


valeur de K_M pour diverses concentrations à l'aide de mes résultats (traits pleins) et de ceux de Dijken (traits pointillés). On voit que, en général, nos résultats se raccordent très bien. Lorsqu'il n'y a pas raccord entre les courbes, l'inclinaison des deux droites est très sensiblement la même; une telle différence s'explique si l'on veut bien se rappeler que par la méthode interférentielle c'est pour les valeurs les plus grandes de la concentration qu'on a le plus de peine à compter les franges, tandis que, au contraire, dans mes mesures, ce sont les faibles concentrations qui présentent le maximum d'erreur.

L'erreur est donc systématique. Bien que, aux extrêmes dilutions, le pouvoir réfringent moléculaire varie assez vite avec la concentration, fait qu'il serait très important de confirmer, on peut dire que, dans la plus grande partie de la courbe, l'influence de la concentration ne se fait pas beaucoup sentir sur le pouvoir réfringent moléculaire.

4. RELATION ENTRE LE POUVOIR RÉFRINGENT MOLÉCULAIRE ET LE POIDS MOLÉCULAIRE. — Le pouvoir réfringent moléculaire n'est pas proportionnel au poids moléculaire; le quotient $\frac{K_M}{M}$ diminue quand M augmente (en ne tenant pas compte des sels ammoniacaux). La figure 24 montre,

Fig. 24.



dans le cas des corps envisagés dans les figures 18 et 19, que ces corps se disposent par ordre de poids moléculaire.

En laissant de côté les sels ammoniacaux qui font exception, j'ai indiqué (31) une relation entre le pouvoir réfrin-

gent moléculaire et le poids moléculaire : $K_M = a\sqrt{M}$ (1), a désignant une constante pour les différents sels. Mais il ne faut considérer cette relation que comme une première approximation, assez grossière, de la loi inconnue qui lie ces deux grandeurs. On peut en juger par le Tableau suivant qui donne les valeurs de a pour quelques azotates, chlorures, sulfates. Les azotates paraissent le mieux s'adapter à cette relation :

M'.	Az O ³ M'.	Cl M'.	SO ⁴ M' ² .	M''.	(Az O ³) ² M''.	Cl ² M''.	SO ⁴ M''.
H.....	0,0022	0,0024	0,0023	Mg....	0,0030	0,0029	0,0021
Li.....	22	23	23	Cu....	29	29	23
Na.....	21	21	22	Zn....	29	27	22
K.....	22	22	25	Sr.....	28	27	»
Rb.....	»	20	24	Ba....	28	27	»
Ag....	21	»	»	Pb....	29	»	»
Tl....	»	»	25				

En première approximation, le quotient du pouvoir réfringent moléculaire par la racine carrée du poids moléculaire est donc à peu près constant (2).

5. NON-INFLUENCE DE L'IONISATION SUR LE POUVOIR RÉFRINGENT MOLÉCULAIRE. — On sait par les travaux de Le Blanc et Rohland (99), et de Bäuer et Muller (13), qui ont complété les recherches de Gladstone, que, si l'on fait la différence des réfractions moléculaires d'un sel de sodium et de l'acide correspondant, on obtient un nombre plus petit pour les acides forts qui sont de bons électrolytes (acides minéraux) que pour les acides faibles (acides organiques) faiblement ionisés. Le Blanc et Rohland en ont conclu que l'*ion hydrogène* a un pouvoir réfringent moléculaire plus grand que l'*atome d'hydrogène*. Si tous

(1) Gladstone a considéré, pour les éléments, la quantité équivalente $K\sqrt{M}$.

(2) Le pouvoir réfringent moléculaire n'est donc pas, comme l'a indiqué Doumer (50), le même pour les sels de même valence; ce qui est conforme aux résultats de Wegner (141).

les atomes d'hydrogène passaient à l'état d'ions, la différence entre la réfraction moléculaire de l'atome et de l'ion serait 2,2 (1).

On admet évidemment dans cette manière de voir que le passage du radical acide à l'état d'anion n'a que peu d'influence sur les propriétés optiques.

Mais le passage d'atome à l'état d'ion peut se faire, d'après Arrhénius, par dilution de l'électrolyte et, si la supposition de Le Blanc et Rohland était vraie, on devrait trouver la différence 2,2 entre le pouvoir réfringent moléculaire d'un électrolyte en solution très concentrée et en solution diluée. Or les nombres suivants, empruntés tant à mes expériences qu'à celles d'autres auteurs, montrent qu'il n'en est rien et que la variation entre les valeurs extrêmes est bien inférieure à ce chiffre :

$\text{SO}^4\text{H}^2\dots$	$\left\{ \begin{array}{l} p = 95,38 \\ p = 3,41 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} K_M 10^3 = 22,5 \\ \text{»} = 23,3 \end{array} \right.$	écart 0,8
$\text{AzO}^3\text{H}\dots$	$\left\{ \begin{array}{l} p = 99,87 \\ p = 5,21 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} K_M 10^3 = 16,4 \\ \text{»} = 17,3 \end{array} \right.$	
$\text{HCl}\dots\dots$	$\left\{ \begin{array}{l} p = 35,58 \\ p = 4,13 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} K_M 10^3 = 14,2 \\ \text{»} = 14,5 \end{array} \right.$	écart 0,3
$\text{HI}\dots\dots$	$\left\{ \begin{array}{l} p = 65,3 \\ p = 6,56 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} K_M 10^3 = 32,2 \\ \text{»} = 32,5 \end{array} \right.$	

D'ailleurs il est possible qu'une part de cette variation assez faible vienne de l'anion. L'hypothèse de Le Blanc et Rohland ne paraît donc pas exacte, et nous trouvons ainsi une nouvelle démonstration expérimentale de ce fait que l'ionisation a peu d'influence sur K_M , donc sur la constante optique K .

(1) Pour les acides normaux, c'est-à-dire dont le sel de sodium a un anion identique à celui du radical de l'acide, la différence $\text{Na} - \text{H}$ est plus petite que 1,6 (chiffre fourni par la loi de Lorentz, 2,2 étant le nombre correspondant à la loi de Gladstone). Quand la différence $\text{Na} - \text{H}$ est plus grande que 2, on admet que le radical de l'acide a une constitution différente de celle de l'anion du sel de sodium, c'est-à-dire que l'on a un pseudo-acide. (Méthode optique différentielle de Muller.)

Zecchini a encore confirmé récemment cette conclusion en montrant que, dans les solutions de bases, il est optiquement indifférent que le radical (OH) soit ou non à l'état d'ion.

QUATRIÈME PARTIE.

ÉTUDE DE LA RÉFRACTION DES SOLUTIONS NON UNIQUEMENT AQUEUSES.

CHAPITRE I.

Solutions non uniquement aqueuses.

1. DIFFICULTÉ DE CES EXPÉRIENCES. — Si l'ionisation agit peu sur la constante optique du corps dissous dans l'eau, il y a lieu de penser qu'elle aura encore moins d'importance dans des liquides à pouvoir ionisant moindre, et l'on devra trouver alors très sensiblement le même résultat pour tous les solvants.

Il est assez difficile d'opérer avec des corps parfaitement secs ou des solvants bien anhydres.

En réalité, si l'on ne prend pas de précautions suffisantes, la dissolution d'un corps dans un solvant unique pourra renfermer un autre liquide qui sera l'eau.

Il était donc logique de faire d'abord des expériences avec des solutions complexes bien définies; en procédant ainsi, il devenait possible d'aborder plus rigoureusement l'étude des dissolutions dans un seul solvant autre que l'eau. On savait, en effet, quelle était l'influence d'un solvant autre que celui que l'on voulait étudier et quelle correction il fallait au besoin apporter aux déterminations expérimentales.

2. SOLUTIONS COMPLEXES DÉFINIES. — Si l'on dissout

un corps déterminé en présence de deux solvants bien définis, il est facile de calculer la part due au corps dissous dans l'action de la dissolution d'indice n sur la propagation de la lumière. On a, en effet,

$$(1) \quad n - 1 = n_e - 1 + n_{e'} - 1 + n_s - 1,$$

n_e et $n_{e'}$ étant les indices des solvants dans la dissolution en tenant compte de leur état de dilution, par exemple d'après la loi de Gladstone.

Si K_1 , K'_1 , K' , K'' sont les constantes optiques du corps dissous, des deux solvants et de la solution, on a alors

$$n - 1 = \frac{n_1 - 1}{d_1} \frac{[100 - (p + p')] D}{100} + \frac{n'_1 - 1}{d'_1} \frac{p'}{100} D + 10 K_1 p D$$

ou

$$(2) \quad 100 \frac{n - 1}{D} = 100 K'' = 1000 \{ K'_1 [100 - (p + p')] + K' p' + K_1 p \}.$$

Dans cette formule, p et p' sont les poids de sel pour 100 et de solvant d'indice n'_1 et de densité d'_1 ; n_1 et d_1 désignent l'indice et la densité de l'autre solvant : enfin, n et D sont l'indice et la densité de la dissolution ⁽¹⁾.

Ceci n'est qu'une application particulière de la généralisation suivante, que j'ai précédemment donnée à l'hypothèse énoncée dans le cas d'un seul corps dissous et d'un seul solvant (extension de la loi de Gladstone aux mélanges) :

Quand dans une solution on a plusieurs corps en présence incapables de réagir chimiquement l'un sur l'autre, l'influence exercée par la solution sur la propagation de la lumière est sensiblement égale à la somme des actions exercées par chacun des corps qui la constituent.

(1) On a, en effet,

$$n_e = 1 + (n_1 - 1) \frac{100 - (p + p')}{100} \frac{D}{d_1}, \quad n_{e'} = 1 + (n'_1 - 1) \frac{p'}{100} \frac{D}{d'_1}.$$

En remplaçant dans la formule (1) n_e et n_e' par leurs valeurs, on aura :

$$\Delta = n_s - 1 = n - n_e = n'_e$$

$$= (n - 1) - (n_1 - 1) \frac{100 - (p + p')}{100} \frac{D}{d_1} - (n'_1 - 1) \frac{p'}{100} \frac{D}{d'_1}.$$

On pourra également calculer la valeur de $K = \frac{\Delta}{C}$, C , concentration = $10pD^{\text{gr}}$ par litre.

Voici quelques résultats. Dans les Tableaux qui suivent on indiquera toujours, pour qu'on puisse les comparer, les valeurs de K obtenues comme nous l'avons vu ci-dessus (K_1), et les valeurs de K déduites de l'étude du corps pur ou de sa solution aqueuse (K_A).

Glycérine dans l'éther et l'acide acétique.

Éther.	Acide acétique.	Glycérine.	n_D à 22°,5.	$D_{22^\circ,5}^{\frac{1}{4}}$	C.	Δ .	$K_1 \cdot 10^6$.	$K_A \cdot 10^6$.
100	0	0	1,3500	0,7106				
0	100	0	1,3721	1,0502				
0	0	100	1,4720	1,2572				375
37,66	55,66	6,68	1,3736	0,9165	61,22	0,0232	378	

Cu Cl² dans l'alcool et le toluol (1).

Alcool.	Toluol.	Cu Cl ² .	n_D à 16°.	$D_{16}^{\frac{1}{4}}$	C.	Δ .	$K_1 \cdot 10^6$.	$K_A \cdot 10^6$.
100	0	0	1,3629	0,7941				
0	100	0	1,4976	0,8684				
0	0	100						247
79,64	14,56	5,80	1,3926	0,8511	49,36	0,0119	241	} 243
47,28	49,28	3,44	1,4346	0,8576	29,50	0,0072	244	

(1) Cu Cl² est insoluble dans le toluène seul.

L'un des solvants peut être l'eau :

HCl dans l'alcool et l'eau.

HCl.	H ² O.	Alcool.	n_D à 15°.	$D_{15}^{\frac{18}{15}}$	$K_{1,10^6}$ HCl alcool.	$K_{1,10^6}$ HCl alcool.
19,42	80,58	0	1,3785	1,0974		393
15,64	64,91	19,45	1,3796	1,0355	392	456
11,25	46,69	42,06	1,3810	0,9728	393	456
6,11	25,36	68,53	1,3776	0,8964	400	456
0	0	100	1,3630	0,7965		456

AzH⁴Cl dans divers solvants.

t .	AzH ⁴ Cl.	H ² O.	Alcool.	Glycé- rine.	n_D .	D.	C.	Δ .	$K_{1,10^6}$.	$K_A,10^6$.
16°,0	24,02	75,98			1,3789	1,0686	256,69	0,1080		421
16°,0	20,98	66,11	12,91		1,3814	1,0364	217,44	0,0916		421
17°,5	11,31	35,79		52,90	1,4272	1,1691	132,23	0,0559		423

MgCl² dans l'eau et l'alcool.

t .	MgCl ² .	H ² O.	Alcool.	n_D .	D.	C.	Δ .	$K_{1,10^6}$.	$K_A,10^6$.
17°,5	10,26	11,66	78,08	1,3886	0,9112	93,36	0,0291	311	305

On peut considérer encore que l'eau est introduite non pas libre, mais combinée; les Tableaux suivants se rapportent à MgCl², 6H²O, sel qu'on peut très bien dessécher et que l'on a dissous dans les alcools éthylique et isoamylique.

MgCl², 6H²O dans l'alcool éthylique. $t = 15^\circ, 5$.

MgCl ² .	H ² O.	Alcool.	n_D .	D.	C.	Δ .	$K_{1,10^6}$.	$K_A,10^6$.
9,07	10,31	80,62	1,3872	0,9007	81,69	0,0251	307	306 305
7,00	7,95	85,05	1,3818	0,8757	61,30	189	308	
4,79	5,45	89,76	1,3763	0,8508	40,75	126	309	
2,47	2,81	94,72	1,3695	0,8238	20,35	60	300	
0	0	100	1,3629	0,7953				

MgCl², 6H²O dans l'alcool isoamylique. $t = 14^{\circ}$.

Mg Cl ² .	H ² O.	Alcool.	n_D .	D.	C.	Δ .	$K_1 \cdot 10^6$.	$K_A \cdot 10^6$.
4,08	4,64	91,28	1,4164	0,8579	35,00	0,0108	308	303 308
3,10	3,53	93,37	1,4147	0,8478	26,28	80	304	
2,09	2,37	95,54	1,4133	0,8384	17,52	54	308	
1,05 (1)	1,20	97,75	1,4119	0,8292	8,71	25	290	
0	0	100	1,4105	0,8199				

Enfin il est possible d'avoir des solutions encore plus complexes :

Glycérine.	H ² O.	Alcool.	AzH ⁴ Cl.	MgCl ² .	t .	n_D .	D.	C.	Δ .	$K_1 \cdot 10^6$.	$K_A \cdot 10^6$.
	70,93	6,13	22,13	0,81	16°	1,3812	1,0576	234,05	0,0984	420	422
40,14	27,51	23,65	8,70		17°,5	1,4145	1,0709	93,17	0,0394	423	

Il résulte de toutes ces expériences que, *lorsqu'on a une précision suffisante sur la concentration du corps dissous, la constante optique est sensiblement la même quels que soient le solvant ou le nombre de solvants considérés.*

3. SOLUTIONS SIMPLES DE CORPS DANS UN SOLVANT AUTRE QUE L'EAU. — Après la conclusion précédente, il était bien évident que, si une solution plus simple ne donnait pas de bons résultats, c'est qu'on voulait la traiter comme telle alors qu'elle était complexe; cette complexité était due à l'eau contenue dans les corps en proportion variable, quoique toujours assez faible.

J'ai cherché alors à opérer avec assez de soin et de rapidité pour éviter l'influence de l'hydratation et n'avoir en présence que le sel et le solvant. Ce sont ces expériences que je vais décrire; je montrerai plus tard ce qui arrive lorsqu'on ne prend pas assez de précautions.

Le sel pur (2), aussi sec qu'il est possible de l'avoir, est

(1) La précision sur la concentration étant faible, la valeur de K_1 ne sera pas connue avec une grande certitude. J'ai donné ce résultat pour qu'on s'en rende compte.

(2) Ce sel est pris à l'état fondu chaque fois qu'on le peut; il est parfois repurifié par dissolution dans le solvant et cristallisation.

dissous sans aucun transvasement dans le vase fermé, à l'émeri qui le contient; le solvant employé est lui-même aussi anhydre que possible. Quand le corps est partiellement dissous, on fait passer la portion dissoute dans un flacon soigneusement bouché à l'émeri et l'on recommence plusieurs fois les mêmes opérations jusqu'à complète dissolution. On filtre s'il y a lieu rapidement à l'abri de l'air humide. La dissolution prête, on la titre chimiquement sur une certaine quantité pesée en fiole bouchée. On sacrifie un peu ainsi à la précision, mais c'est le seul moyen d'expérimenter avec des sels même légèrement déliquescents dont on ne pourrait connaître le poids exactement par pesée directe. D'ailleurs certains sels, même bien purs, donnent par leur dissolution un louche ou une précipitation; il faut donc filtrer et la pesée directe ne signifierait rien.

J'ai rassemblé dans les Tableaux qui suivent le résultat de mes expériences :

p .	D_1 (1).	n_D .	C_1 .	Δ_1 .	$K_1 \cdot 10^6$.
<i>LiCl dans l'alcool méthylique, $t = 14^\circ, 5$.</i>					
17,49	0,9288	1,3741	162,30	0,0564	348
13,11	0,8933	1,3626	117,00	408	349
9,41	0,8655	1,3536	81,37	285	349
5,12	0,8348	1,3434	42,70	150	351
0	0,7976	1,3307			

<i>LiCl dans l'alcool éthylique, $t = 14^\circ, 5$.</i>					
10,04	0,8693	1,3864	87,19	0,0299	343
7,69	0,8502	1,3807	65,32	229	350
5,24	0,8340	1,3757	43,66	154	352
2,68	0,8161	1,3698	21,85	77	352
0	0,7966	1,3632			

(1) Je rappelle que $D_1 = D - a : d_1 - a$ et avec une précision souvent suffisante $D : d_1$, $a = 0,00129$.

p .	D_1 .	n_D .	C_1 .	Δ_1 .	$K_1 \cdot 10^6$.
<i>Cu Cl² dans l'alcool éthylique, $t = 14^\circ, 5$.</i>					
7,84	0,8591	1,3781	67,31	0,0169	251
6,00	0,8440	1,3745	50,61	125	247
4,06	0,8287	1,3712	33,64	85	253
2,07	0,8135	1,3678	16,83	43	255
0	0,7985	1,3643			
<i>Mg Cl² dans l'alcool éthylique, $t = 22^\circ, 5$.</i>					
5,24	0,8395	1,3752	43,89	0,0129	296
2,70	0,8157	1,3679	21,96	65	296
0	0,7915	1,3605			
<i>Ca Cl² dans l'alcool éthylique, $t = 22^\circ$.</i>					
17,50	0,9264	1,3957	161,76	0,0473	292
14,42	0,8984	1,3890	129,26	385	298
11,15	0,8730	1,3825	97,13	289	297
9,44	0,8604	1,3791	81,04	239	295
7,68	0,8474	1,3756	64,94	189	291
3,97	0,8190	1,3682	32,44	96	296
0	0,7903	1,3603			
<i>Zn Cl² dans l'éther éthylique, $t = 22^\circ$ (1).</i>					
22,02	0,8964	1,3880	196,95	0,0439	223
17,40	0,8475	1,3774	147,15	327	222
12,26	0,8045	1,3693	98,60	217	220
5,53	0,7521	1,3592	41,50	93	224
0	0,7132	1,3512			
<i>Sn Cl² dans l'alcool éthylique, $t = 16^\circ$.</i>					
16,10	0,8956	1,3834	144,03	0,0405	281
8,53	0,8455	1,3731	72,04	201	279
0	0,7951	1,3629			
<i>Az H¹ Cl dans la glycérine, $t = 18^\circ$.</i>					
6,75	1,2708	1,4788	85,66	0,0356	416
2,73	1,2670	1,4755	34,53	145	420
0	1,2646	1,4730			

(1) Cette expérience a dû être recommencée plusieurs fois avant de donner quelque certitude. Il y a de nombreuses causes d'erreur : acidité du sel même pur, déliquescence très grande, variation notable de l'indice avec la température, évaporation rapide.

En résumé, on a :

	LiCl.	Cu Cl ² .	Mg Cl ² .	Ca Cl ² .	Zn Cl ² .	Sn Cl ² .	Az H ³ Cl.
10 ⁶ K ₁ moyen solutions aqueuses...	350	247	305	291	230	279	423
» précédentes.	349 349	252	296	295	222	280	418

Le Blanc et Rohland (99) et Gladstone et Hibbert (74) ont déjà fait des déterminations identiques, et leurs résultats joints aux miens permettent de dire qu'il y a peu de différence entre la constante optique K₁ du corps dissous dans l'eau ou dans un autre solvant.

Bien entendu, il faudrait encore de nombreuses déterminations pour savoir si la loi est vraiment générale. Le degré d'approximation de cette loi ressort de l'examen du Tableau suivant dans lequel j'ai rassemblé les résultats pour LiCl, d'après divers auteurs, pour des concentrations comparables (33) :

1^o LiCl dans l'eau.

Gladstone et Hibbert.		Chéneveau.		Beer et Kremers.	
p.	K. 10 ⁶ .	p.	K. 10 ⁶ .	p.	K. 10 ⁶ .
43,4	341	1 ^{re} Série.		40,09	342
24,1	348	43,44	340	24,53	347
13,1	348	30,31	347	Conroy.	
10,59	353	2 ^e Série.		4,15	349
6,77	350	32,16	346	2,10	348
5,10	355	25,15	347	Dijken.	
Walter.		17,52	349	1,05	346
33,0	343	9,17	347	0,26	344
20,3	347	3 ^e Série.			
8,76	346	16,12	348		
4,20	345	13,10	350		
		9,99	351		
		8,39	351		
		6,77	351		
		3,44	352		

2° LiCl dans quelques alcools.

Chéneveau.	Gladstone et Hibbert.	Andrews et Ende.
$p.$ K. 10°.	$p.$ K. 10°.	$p.$ K. 10°.
CH ⁴ O.	C ² H ⁶ O.	C ⁵ H ¹² O.
17,49 348	1 ^{re} Série.	6,46 349
13,11 349	19,44 344	5,71 353
9,41 349	11,76 350	5,05 352
5,12 351	2 ^e Série.	3,40 351
C ² H ⁶ O.	13,7 351	2,57 354
10,04 343	10,7 350	
7,69 350	8,1 353	
5,24 352	3 ^e Série.	
2,68 352	14,2 352	
	11,56 356	
	9,17 356	
	C ³ H ⁸ O.	
	11,29 345	

J'ai représenté, figure 25, la variation de n en fonction de p pour LiCl dans les solvants qui suivent : alcool amylique (courbe I); alcool à 86 pour 100 (II); alcool éthylique (III); alcool méthylique (IV); eau (V).

La figure 26 résume les résultats du Tableau précédent d'une manière plus saisissante encore. Elle permet de juger, d'un seul coup d'œil, l'exactitude de la relation $\Delta = KC$ pour le chlorure de lithium dissous dans l'alcool (points marqués $\odot$) ou dans l'eau (points marqués $\times$) (courbe I). La courbe II se rapporte, d'une manière identique, au chlorure de calcium.

4. EXCEPTIONS. — Si l'on regarde avec attention les résultats de Le Blanc ou de Gladstone, on remarque cependant des exceptions à la loi approchée précédente. Par exemple, l'acétone paraît donner des résultats plus élevés

Fig. 25.

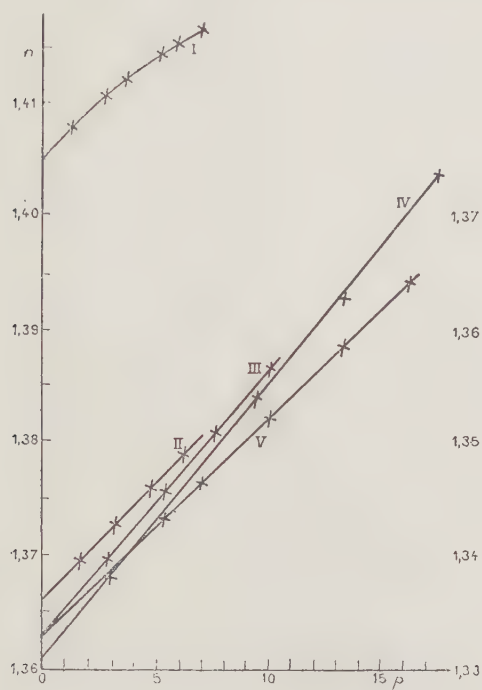
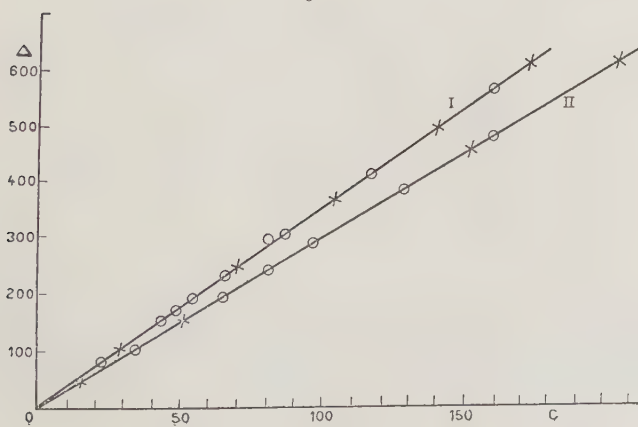


Fig. 26.



que les autres solvants. Or ce corps présente fréquemment dans la dissolution de corps organiques une action de même sens (¹). Il en est de même de l'acide chlorhydrique dissous.

J'ai repris l'étude de la dissolution de quelques corps, par exemple HgCl_2 dans l'acétone ou dans une solution d' HCl , et je suis arrivé à cette conclusion que les résultats des auteurs précités sont exacts.

HgCl_2 dans l'acétone, $t = 18^\circ$.

$t.$	$p.$	D_4	n_D	C_1	Δ_1	$K_1 \cdot 10^6$	$K_A \cdot 10^6$
18	36,46	1,1712	1,3996	426,40	0,0647	151	142
»	15,31	0,9237	1,3735	141,16	215	152	
»	9,91	0,8753	1,3682	86,57	133	153	
»	0	0,8000	1,3600				

HgCl_2 dans des solutions d' HCl à 3,5 pour 100.

18	0	1,0167	1,3408				14
22	0	1,0157	1,3405				
»	3,50	1,0460	1,3441	36,53	0,0061	167	
18	7,46	1,0808	1,3482	80,50	129	160	
»	13,22	1,1400	1,3545	150,71	229	152	
»	20,16	1,2175	1,3627	245,11	369	150	
»	23,30	1,2590	1,3661	292,95	424	144	

(saturée)

HgCl_2 dans des solutions d' HCl à 19,42 pour 100.

15	0	1,0975	1,3785				
»	5,31	1,1466	1,3840	60,83	0,0096	158	142
»	9,09	1,1836	1,3883	107,51	172	160	
16	0	1,0967	1,3784				
»	13,73	1,2300	1,3934	168,69	0,0273	162	
»	22,30	1,3341	1,4055	297,17	478	161	
»	26,56	1,3914	1,4118	369,16	592	160	
18	0	1,0958	1,3780				
»	28,91	1,4254	1,4154	411,59	0,0659	160	

(¹) Lorsqu'on calcule le pouvoir réfringent moléculaire P d'un composé organique, d'après les modules de Brühl et de Conrady, et qu'on le compare au pouvoir réfringent expérimental P' , lorsque ce dernier est plus grand que le premier, on dit qu'il y a *exaltation* du pouvoir réfringent, en appelant ainsi la différence $P' - P$.

Pour expliquer ces exceptions, on peut supposer : 1° la pureté du solvant ou du corps dissous insuffisante ; 2° la combinaison ou une action chimique dans la solution. Je vais dire un mot de ces deux hypothèses.

§. INFLUENCE DE LA PURETÉ DU SOLVANT OU DU CORPS DISSOUS. — Si le solvant ou le corps dissous contiennent une impureté, de l'eau par exemple, en quantité minime, on peut connaître la *quantité totale d'eau* contenue dans la solution et éliminer son action optique.

Soit p le poids de sel pour 100^g de solution ; la constante optique réelle γ est inconnue : le calcul, d'après l'expérience, n'a donné qu'une valeur de K_1 différente de celle obtenue dans d'autres solvants et c'est la preuve d'une anomalie ; soient K'' , K' , K'_1 les constantes optiques de la solution, du solvant et de l'eau qu'on suppose exister et dont les quantités sont 100, $100 - (p + x)$ et x .

D'après la formule (2) vue précédemment, on peut écrire

$$(3) \quad \begin{aligned} xK'_1 + p\gamma + [100 - (p + x)]K' &= 100K'', \\ x(K'_1 - K') + p\gamma &= 100(K'' - K') + pK' = A. \end{aligned}$$

Avec le solvant aussi pur que possible, on dilue dans une proportion connue P^g de solvant pour P'^g de la première solution ; on a alors

$$x \frac{P'}{P + P'} K'_1 + \frac{pP'}{P + P'} \gamma + \left\{ \frac{[100 - (p + x)]P'}{P + P'} + P \right\} K' = 100K'',$$

K'_1 étant la constante optique de la solution dérivée, ou

$$(4) \quad xP'(K'' - K') + pP'\gamma = B.$$

De ces deux équations (3) et (4) en x et γ on tire la quantité d'eau x et, en éliminant l'influence optique xK'_1 de cette eau, on doit trouver pour γ une valeur voisine de la constante optique K_1 du corps dissous, si l'eau seule gênait.

Remarque. — On peut ajouter une dissolution du solvant pur dans l'eau et calculer la proportion α du solvant pur pour 100 en fonction de la constante K_2'' de cette dissolution par la relation

$$\alpha K' + (100 - \alpha) K_1' = 100 K_2''.$$

La formule (2) pour la solution dérivée devient alors

$$x \frac{P'}{P + P'} K_1' + \left(P - \frac{\alpha P}{P + P'} \right) K_1' + \frac{p P' y}{P + P'} + \left\{ \frac{[100 - (p + x)] P'}{P + P'} + \frac{P \alpha}{100} \right\} K' = 100 K_1''.$$

Il est plus simple, comme je l'ai fait, d'admettre que K_1 (corps dissous) a bien la même valeur dans la solution complexe que dans une solution simple, aqueuse ou non; connaissant $y = K_1$, on connaîtra la quantité d'eau x . Si cette quantité d'eau est bien la cause du changement de K_1 , on devra, dans des solutions dérivées de la dissolution initiale, trouver la même valeur de K_1 pour le sel dissous si l'on élimine l'influence optique de l'eau, la quantité d'eau contenue dans chaque solution pouvant être facilement connue, puisqu'elle dépend de la quantité x déterminée.

Par exemple, j'ai fait dans l'alcool éthylique contenant plus ou moins d'eau des dissolutions de sels sans prendre beaucoup de précaution, de sorte que ces sels contenaient aussi fort probablement une teneur variable et inconnue d'eau. Néanmoins l'impureté n'étant que l'eau, j'ai pu corriger son action optique et j'ai alors trouvé que les valeurs de K_1 étaient sensiblement les mêmes pour toutes ces solutions.

J'ai considéré l'eau comme impureté. Il en sera nécessairement de même si la solution contient tout autre corps étranger dont l'analyse chimique aura pu exactement fixer la nature.

Li Cl.	H ² O.	Alcool pur.	n_D à 14°,5.	$D_{14^{\circ},5}^{\frac{1}{4}}$	C.	Δ corrigé.	K. 10 ⁶	
							admis.	trouvé.
6,16	9,42	84,42	1,3790	0,8662	»	»	350	»
4,67	10,51	84,82	1,3759	0,8583	40,08	0,0138	»	344
3,14	11,63	85,23	1,3730	0,8504	26,70	0,0095	»	355
1,71	12,77	85,52	1,3696	0,8426	14,41	0,0051	»	354
Alcool à 86 p. 100 employé			1,3666	0,8347	»	»	»	»

Mg Cl ² .	H ² O.	Alcool pur.	n_D à 13°.	$D_{13^{\circ}}^{\frac{1}{4}}$	C.	Δ corrigé.	K. 10 ⁶	
							admis.	trouvé.
9,05	2,75	88,20	1,3889	0,8853	»	»	305	»
6,95	2,13	90,92	1,3827	0,8636	60,02	0,0182	»	308
4,76	1,45	93,79	1,3767	0,8424	40,10	123	»	307
2,44	0,75	96,81	1,3706	0,8206	20,02	62	»	310

6. INFLUENCE DE LA COMBINAISON. — Si, malgré la correction indiquée au numéro précédent, la valeur de K, est encore discordante, il est alors probable qu'une action chimique intervient au sein de la dissolution entre le solvant et le corps dissous.

Féry (62) puis Verschaffelt (135) ont déjà montré que tout écart à la loi des mélanges donnée par la relation (4), page 56, indiquait une réaction chimique dans la solution.

Au lieu d'une droite, on a, par exemple, dans le cas d'un acide A et d'une base B monovalents, deux droites qui se coupent au point où se forme le composé AB. Il y a également avec la formule (7), page 57, écart entre l'expérience et le calcul; le coefficient de contraction du volume n'est plus comparable à la variation de l'indice (1).

Je vais considérer des solutions dans lesquelles il se produit une combinaison chimique bien définie. Je vais montrer que la caractéristique de cette combinaison est de donner à la quantité K, calculée par la méthode générale, pour l'un quelconque des corps agissants, une valeur

(1) Il y a plutôt proportionnalité assez grossière entre les coeffi-

qui n'est plus constante si la concentration par rapport au corps considéré vient à changer. Cette variation de K ne sera manifeste qu'en tenant compte des concentrations et des constantes optiques des *produits initiaux*.

Au contraire, si l'on connaît la réaction, on peut calculer la *composition finale* et alors la valeur de K calculée pour un corps quelconque, en éliminant l'influence optique de tous les autres, ne variera plus en passant d'une solution à l'autre et sera bien identique à la constante optique du corps; c'est ce qu'indiquent les résultats inscrits dans la seconde partie de chacun des Tableaux suivants alors que la première partie des Tableaux montre la variation de K .

A. J'ai envisagé deux réactions simples :

1° *Sans précipitation* :



Volumes									
KOH	HCl								
{ 17,78	{ 19,42	$p\text{KOH.}$	$p\text{HCl.}$	$D_1.$	$n_0.$	$K.10^6$	$K.10^6$		
{ pour 100.	{ pour 100.								
0	10	»	100	1,0980	1,3790	393	»		
1... 2,5	7,5	26,21	73,79	1,0987	1,3684	375	»		
2... 5,0	5,0	51,59	48,41	1,0994	1,3580	352	»		
3... 7,5	2,5	76,17	23,83	1,1257	1,3589	330	»		
10	0	100	»	1,1700	1,3678	»	226		

cients c et η :

		$c.$	$\eta.$	$\alpha = \frac{\eta}{c}.$	$\frac{1-\eta}{1-c}.$
KOH + HCl	Solution 1...	0,0154	0,0207	1,34	1,005
	» 2...	0,0304	0,0413	1,35	1,011
	» 3...	0,0228	0,0315	1,38	1,009
AzO ³ Ag + HCl	Solution 1...	0,0341	0,0134	0,39	0,979
	» 2...	0,0671	0,0283	0,42	0,960
	» 3...	0,1089	0,0460	0,42	0,934

On voit ici que le terme $\frac{1-\eta}{1-c}$ n'est plus comparable à l'unité, les erreurs d'expérience ne portant, en effet, que sur le troisième chiffre décimal.

Composition finale.

	K OH.	H Cl.	K Cl.	H ² O.	K.10 ⁶ (H Cl).	K.10 ⁶ (K Cl).	K.10 ⁶ (K OH).
1....	»	11,29	6,20	82,51	396	251	»
2....	»	3,42	12,20	84,38	396	253	»
3....	6,43	»	9,45	84,12	»	250	224

2° Avec précipitation :

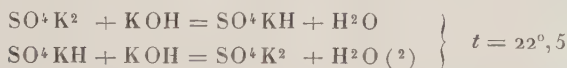


Volumes							K.10 ⁶ (H Cl).
Az O ³ Ag	H Cl						
{ 18,40	{ 19,42	<i>p</i> Az O ³ Ag.	<i>p</i> H Cl.	<i>D</i> ₁ .	<i>n</i> _D .		
{ pour 100.	{ pour 100.						
1....	2,5	7,5	26,37	73,63	1,0800	1,3680	443
2....	5,0	5,0	51,79	48,21	1,0620	1,3567	536
3....	7,5	2,5	76,32	23,68	1,0413	1,3445	326
	10,0	0	100	0	1,1789	1,3551	»

Composition finale (Ag Cl enlevé).

	H Cl.	H ² O.	Az O ³ H.	K.10 ⁶ (H Cl).	K.10 ⁶ (Az O ³ H).
1....	13,82	84,30	1,88	396	290 (1)
2....	7,95	88,21	3,84	394	280
3....	1,80	92,30	5,90	385	275

B. J'ai envisagé également le cas de corps qui peuvent se combiner en donnant deux composés :



(1) On remarquera que les nombres s'écartant le plus de la moyenne correspondent aux plus faibles concentrations.

(2) La saturation correspondait à une solution de SO⁴K² de 10 pour 100 d'indice 1,3452, le même d'ailleurs qu'indiquait la courbe tracée avec les chiffres du Tableau.

Volumes		n_D	D_1	$K \cdot 10^6$ (SO^4H^2).	$K \cdot 10^6$ (KOH).
SO^4H^2	KOH				
{ 26,02 pour 100.	{ 11,55 pour 100.				
10	0	1,3638	1,1874	232	»
1... 8	2	1,3584	1,1632	227	166
2... 6	4	1,3529	1,1375	221	185
3... 4	6	1,3483	1,1153	207	190
4... 2	8	1,3473	1,0927	219	224
0	10	1,3542	1,1035	»	234

Compositions finales.

	H ² O.	SO ⁴ KH.	KOH.	SO ⁴ H ² .	K. 10 ⁶ (SO ⁴ KH).
1...	77,43	5,29	»	17,28	199
2....	81,06	10,73	»	8,21	200
3....	84,23	15,08	0,69	»	202

	SO ⁴ K ² .	KOH.	H ² O.	K. 10 ⁶ (SO ⁴ K ²).
4.....	8,03	2,87	89,10	186

Les mêmes considérations sont donc vraies ici encore, qu'il se forme SO^4KH ou SO^4K^2 . Dans le cas du bisulfate, la valeur de $K \cdot 10^6$ est à peu près constante quelle que soit la concentration. Si elle changeait avec la dilution, cette variation serait l'indice d'une dissociation chimique.

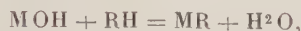
Quand on considère des solutions de bisulfate de potassium dont la concentration diminue, la constante optique du bisulfate diminue et paraît tendre vers une limite $K \cdot 10^6 = 207$ qui correspond à un mélange de SO^4H^2 et de SO^4K^2 . Exemple :

p .	C_1 .	D_1 .	n .	Δ_1 .	$K_1 \cdot 10^6$.
26,74	316,70	1,1845	1,3575	0,0685	217
22,08	253,46	1,1500	1,3533	0,0548	216
11,80	126,85	1,0770	1,3433	0,0269	212
5,57	57,74	1,0387	1,3388	0,0121	209

On peut donc admettre que l'eau dissocie la combi-

naison chimique peu stable formée entre l'acide et la base, c'est-à-dire que dans des solutions étendues on n'a plus une *combinaison* mais un *mélange* de SO^4H^2 et SO^4K^2 , ces deux corps étant dans ces conditions sans action chimique l'un sur l'autre ⁽¹⁾. Quand on se rapproche de cet état de mélange, la constante $\text{K} \cdot 10^6$ se rapproche de la valeur 207. Cette dissociation des bisulfates a été déjà mise en évidence par M. Bouty (220), dans des solutions très diluées, à l'aide des conductibilités électriques de ces solutions.

On peut encore mettre en évidence l'influence de la combinaison chimique dans la solution en utilisant les pouvoirs réfringents moléculaires. Si l'on a une réaction chimique de la forme



M représentant un métal et R un radical acide, il y aura combinaison chimique si la somme des pouvoirs réfringents moléculaires des corps qui se combinent est différente de la somme des pouvoirs réfringents des corps formés après la combinaison. Par exemple :

$$\text{KOH} + \text{HCl} = \text{KCl} + \text{H}^2\text{O} \dots \underbrace{0,0129 + 0,0144}_{0,0273} \neq \underbrace{0,0189 + 0,0060}_{0,0249},$$

$$\text{KOH} + \text{SO}^4\text{H}^2 = \text{SO}^4\text{KH} + \text{H}^2\text{O} \dots \underbrace{0,0129 + 0,0232}_{0,0361} \neq \underbrace{0,0272 + 0,0060}_{0,0332},$$

$$2\text{KOH} + \text{SO}^4\text{H}^2 = \text{SO}^4\text{K}^2 + 2\text{H}^2\text{O} \dots \underbrace{0,0258 + 0,0232}_{0,0490} \neq \underbrace{0,0230 + 0,0120}_{0,0450}.$$

Ces résultats, comme les précédents, sont la conséquence du fait : les lois d'additivité ne sont pas rigoureuses.

⁽¹⁾ On peut supposer, par analogie, que, si des hydrates peuvent se former dans les solutions aqueuses, ils y sont certainement dissociés dans les solutions étendues.

Pour expliquer la différence entre la somme des pouvoirs réfringents moléculaires des corps entrant dans le premier membre d'une équation chimique et ceux qui se trouvent dans le second, on peut, de plus, faire cette hypothèse que les coefficients K n'ont pas la même valeur pour les divers ions suivant le groupe auquel ces ions sont liés et, sans doute aussi, suivant le mode de liaison.

Par exemple, le radical SO^4 n'aurait pas la même valeur optique dans SO^4H^2 et SO^4K^2 ni dans SO^4KH . Dans ce dernier cas le radical véritable serait constitué par SO^4H , comme on l'admet en Électrochimie.

En résumé, il y a lieu de penser que, *puisque l'ionisation a peu d'influence sur les corps dissous, l'anomalie optique sera, en l'absence d'impureté, l'indice d'une modification chimique au sein de la dissolution*. Ce procédé d'investigation permettra, sans doute, d'indiquer *dans la solution même* la formation d'un composé.

CHAPITRE II.

Applications.

1. TITRAGE DE L'EAU CONTENUE DANS UN SEL CRISTALLISÉ OU DANS UNE SOLUTION. — Soit un sel cristallisant avec n molécules d'eau. Prenons un poids p de ce sel et dissolvons-le, par exemple dans l'alcool, ou, s'il y est insoluble, dans un mélange d'eau et d'alcool. La formule (2) donnera la valeur de la constante optique du sel cristallisé K si nous admettons pour constante optique du sel anhydre la valeur K , trouvée dans nos expériences.

Si M est le poids moléculaire du sel anhydre, comme la quantité x d'eau contenue dans le poids p de sel est donnée par la relation

$$Kp = K'x + K_1(p - x)$$

(K' constante optique de l'eau), on a donc

$$\frac{x}{p-x} = \frac{n \cdot 18}{M},$$

$$n = \frac{xM}{(p-x)18}.$$

Si l'on trouve $K = K_1$, $x = 0$, $n = 0$, le sel est anhydre.

Exemples. — 1° On dissout 4^g,24 de BaCl² anhydre dans 50 parties d'eau et 15,8 d'alcool, ce qui fait en poids pour 100 : BaCl², 6,05; H²O, 71,40; alcool, 22,55. La dissolution à 16°,5 donne : $n_D = 1,3579$, $D_1 = 1,0152$. L'application de la méthode précédente donne

$$K_{106} = 185, \quad x = 0, \quad n = 0.$$

2° On dissout dans 50^g H²O et 15^g,8 d'alcool un poids $p = 8^g,66$ de BaCl² hydraté bien sec. La solution à 16°,5 a les constantes : $n_D = 1,3637$, $D_1 = 1,0547$. On a

$$K'_1 = 208, \quad x = 1,4, \quad n = 2.$$

Si l'on connaît le titre de la solution aqueuse d'où un sel peut précipiter sous l'influence d'un autre solvant, la quantité d'eau trouvée doit être égale à la quantité calculée si le sel s'est bien déposé à l'état anhydre.

Exemple. — On précipite 27^g,447 d'une solution aqueuse de SO⁴Na² à 11,89 pour 100 contenant, par conséquent, 24^g,45 d'eau par 79^g,180 d'alcool. La solution à 18°,4 donne : $n_D = 1,3652$, $D = 0,8544$. On a

$$x(\text{H}^2\text{O}) = 24^g,66;$$

le sel s'est déposé à l'état anhydre.

Inversement, on pourrait déterminer une valeur approchée du poids moléculaire M , si l'on connaissait n ; de même, si l'on connaît le poids P d'une solution et si l'on détermine, comme précédemment, le poids P' d'eau qu'elle contient, on a le titre $\frac{P-P'}{P}$ de la solution. Mais

il sera absolument nécessaire, si l'on veut quelque certitude dans les résultats, de connaître la quantité d'eau que pourra contenir le solvant.

En résumé, ce procédé de titrage de l'eau, utilisable pour les corps que la chaleur décompose, repose sur ce fait important : *que l'eau de combinaison a le même pouvoir optique que l'eau ordinaire ou de mélange.*

2. RECHERCHE DE L'ÉTAT D'UN CORPS EN SOLUTION. —

On précipite à 33° , $84^{\text{g}}, 0$ de solution de SO^4Na^2 saturée à cette température et titrant $27,2$ pour 100 , contenant, par conséquent, $61^{\text{g}}, 2$ d'eau pour $194^{\text{g}}, 6$ d'alcool. La constante optique de la solution est $0,000417$. On trouve $60^{\text{g}}, 7 \text{H}^2\text{O}$. On en déduit que l'eau de la solution plus celle fournie par les $10 \text{H}^2\text{O}$ unis au sel ont passé dans l'alcool; le sel s'est déposé anhydre. Ce résultat est explicable si l'on admet qu'à 33° , température du maximum de solubilité, le sulfate décahydraté passe à l'état anhydre. Mais, s'il y avait une forte liaison entre l'eau et le sel, celui-ci aurait dû, à la température ordinaire, conserver $10 \text{H}^2\text{O}$ alors que nous l'avons vu se déposer anhydre.

Ce fait, joint à cette observation que toute l'eau de cristallisation d'un sel passe toujours dans l'alcool, est plutôt d'accord avec cette idée que, dans leurs solutions, les sels ne subsistent pas nécessairement avec les molécules d'eau qui font partie de leur molécule cristallisée [Marie et Marquis (105)].

3. RECONNAÎTRE S'IL Y A COMBINAISON DANS UNE SOLUTION. —

a. D'après ce que nous avons vu, il y a beaucoup de chances pour qu'il n'y ait pas de combinaisons en solution lorsque la constante optique calculée d'après la composition initiale de la solution pour l'un des corps diffère peu de sa valeur réelle. C'est ainsi que nous pouvons dire qu'il n'y a pas de combinaisons dans les cas suivants :



Volumes (pour 100).		K. 10 ⁶ .		
SO ⁴ Mg (pour 100).	D ₁ .	n _D .	SO ⁴ Mg.	SO ⁴ H ² .
»	»	»	194	»
5,79	1,3811	1,3926	194	230
4,26	1,3676	1,3908	194	230
0	1,3313	1,3858	»	230
{ SO ⁴ H ² (41,77 p. 100)				



Volumes (pour 100).		K. 10 ⁶ .		
SO ⁴ Mg (pour 100).	D ₁ .	n _D .	SO ⁴ Mg.	HCl.
»	»	»	194	»
7,42	1,0858	1,3528	196	393
4,10	1,0537	1,3472	197	390
0	1,0167	1,3408	»	391
{ HCl (3,5 pour 100)				



t.		K. 10 ⁶ .		
SO ⁴ K ² .	D ₁ .	n _D .	SO ⁴ H ² .	SO ⁴ K ² .
3,20	1,2843	1,3770	235	190
22... { 2,42	1,2794	1,3766	234	191
0	1,2643	1,3756	234	»
4,00	1,2924	1,3783	234	186
18... { 0	1,2663	1,3763	234	»
100	»	»	»	189

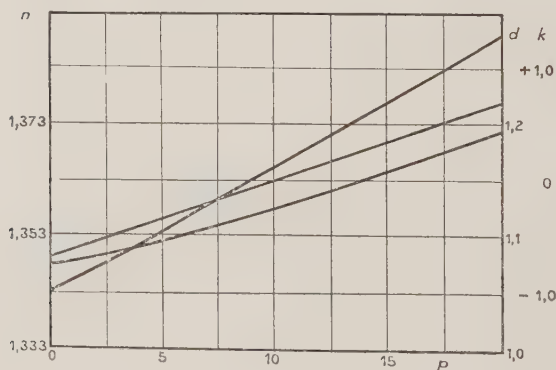


Volumes (pour 100).		K. 10 ⁶ .				
SO ⁴ Cu.	SO ⁴ H ² .	D ₁ .	n _D .	SO ⁴ Cu.	SO ⁴ H ² .	k. 10 ⁶ .
100	0	1,1782	1,3641	172	»	+1,05
(15,95 p. 100)						
80						
60						
50						
40						
20						
0	100	1,0670	1,3452	»	240	-0,79
	(10,47 p. 100)					

Il résulte de ces expériences que les bisulfates ne peuvent se former, à froid, en solution par l'action de l'acide sur le sulfate neutre, ou, s'ils se forment, qu'ils sont chimiquement dissociés, c'est-à-dire à l'état de mélange.

Pour le dernier cas considéré, la détermination du coefficient d'aimantation spécifique k pour les solutions sulfuriques de SO^4Cu par l'appareil de MM. Curie et Chéneveau (39) n'indique pas non plus de composé défini pour égales parties de SO^4Cu et de SO^4H^2 comme paraissait l'indiquer, quoique assez mal, l'électrolyse de la solution de SO^4Cu suivie graduellement par la détermination de l'indice (1). D'ailleurs l'utilisation des méthodes

Fig. 27.



purement chimiques ne mène non plus à aucun résultat et je dois remercier ici mon ami O. Boudouard, qui a fait

(1) On fait nécessairement varier le volume initial, même en prenant de faibles prises d'essai et en ne perdant pas ce liquide soutiré. M. Bordier (20) a d'ailleurs énoncé, sur ce sujet, des résultats évidents :
 1° n diminue pendant l'électrolyse; en effet, $\frac{\text{Cu}}{2}$ est remplacé par H;
 2° la diminution d'indice est d'autant plus grande que l'intensité i du courant est plus grande; en effet, plus i est grand, plus on remplace de cuivre par l'hydrogène. (Voir les Tableaux de modules.)

des essais de cristallisations et les analyses des sels déposés, de son précieux concours à cette occasion.

La figure 27 ne présente aucune anomalie.

b. Nous avons vu que les dissolutions successives de HgCl_2 dans les solutions aqueuses de HCl ne donnaient pas, pour HgCl_2 dissous, un coefficient K invariable; d'après ce que j'ai dit précédemment, il est possible d'attribuer ces variations de K à une action chimique entre HCl et HgCl_2 .

Pour la mettre en évidence prenons la première série d'expériences qui va jusqu'à la saturation. Si nous admettons la formation du composé $\text{HgCl}_2, 2\text{HCl}$, nous pourrions dresser le Tableau suivant :

	$\text{HgCl}_2, 2\text{HCl}$.	HgCl_2 .	HCl .	H_2O .	$K_{1,10^6}$ ($\text{HgCl}_2, 2\text{HCl}$).
1...	24,56	3,06	»	72,38	184
2...	24,80	»	0,08	75,12	191
3...	16,52	»	1,19	82,29	196
4...	9,26	»	2,23	88,51	199
5...	4,39	»	2,88	92,72	196

Ce Tableau montre que, si le composé considéré se forme en solution, il a pour constante optique un nombre voisin de 0,000191. La combinaison est indiquée par ce fait que la somme (0,0674) des pouvoirs réfringents de HgCl_2 (0,0386) et 2HCl (0,0288) est différente de la valeur de $\text{HgCl}_2, 2\text{HCl}$ (0,000191 $\times$ 342 = 0,0653). Mais, la valeur de $K.10^6$ augmentant avec la dilution jusqu'à une limite très voisine de $K.10^6 = 197$ correspondant au mélange HgCl_2 et 2HCl , il y a dissociation chimique. C'est-à-dire que le composé peut exister dans une solution; mais, dans les autres solutions, on peut avoir du chlorhydrate de chlorure, en même temps que du chlorure et de l'acide libres; cette conclusion est conforme à celle des expériences de M. Ditte (46).

Comparaison entre quelques résultats obtenus avec les corps inorganiques et les corps organiques. — Je

n'ai fait aucune expérience sur les corps organiques; mais, d'après les résultats des recherches de MM. Haller (76), Bäuer (41), Muller (107), Moureu (106), j'ai pu me rendre compte que la loi de Gladstone indique les mêmes exceptions que la loi de Lorentz. En particulier, pour les corps renfermant des molécules à plusieurs radicaux négatifs, une double liaison sur un carbone uni à un groupe carboxyle ou une liaison acétylénique, le pouvoir réfringent moléculaire observé est toujours plus grand que celui calculé d'après les modules de Brühl (25) et de Conrady (38) (1). Cette différence s'accroît lorsque les corps sont dissous dans certains dissolvants (2)..

Si l'on considère les corps de la Chimie minérale, une anomalie du même genre se produit souvent.

Ceci résulte de ce fait que les lois d'additivité ne sont pas rigoureuses et qu'il est impossible d'attribuer des modules aux ions, *a fortiori* aux éléments. Ce sont tantôt les atomes, tantôt les groupements atomiques qui interviennent. Chaque atome ou groupement atomique est sans doute caractérisé par une valeur optique particulière qui peut être différente suivant les corps liés à l'atome ou au groupement et suivant les modes de liaison. Ces groupements d'atomes, analogues aux groupements d'ions dans l'électrolyse, permettent d'ailleurs d'expliquer, comme nous allons voir, l'influence du corps dissous dans le phénomène de la dispersion de la lumière.

(1) M^{lle} Ida F. Homfray (86) a fait rentrer quelques-unes de ces exceptions dans le cas général en admettant la tétravalence de l'oxygène.

(2) Cette augmentation du pouvoir réfringent moléculaire se retrouve en Chimie inorganique. Si des écarts ont été trouvés entre la théorie et l'expérience, par exemple pour les solutions de HgCl_2 dans l'acétone, il n'est pas absurde de supposer, en l'absence de toute autre cause, qu'il y a action chimique entre le corps dissous et le solvant. Ne pourrait-il pas en être de même pour des solutions de corps organiques?

CINQUIÈME PARTIE.

ÉTUDE DE LA DISPERSION DES DISSOLUTIONS
ET DES CORPS DISSOUS.

CHAPITRE I.

Résultats expérimentaux des mesures de dispersion
pour quelques dissolutions salines.

Il importait dans ces recherches d'avoir une assez grande précision. J'ai employé, à cet effet, le réfractomètre de Pülfrich qui, par mesure différentielle de la dispersion, peut donner cette grandeur avec une approximation de deux unités sur la cinquième décimale. Sur chaque solution et pour chaque raie je faisais un certain nombre de déterminations dont je prenais la moyenne. On a vu que la température influe peu sur la dispersion; cependant, pour être certain de la valeur absolue de l'indice, j'ai vérifié quelques résultats avec le spectroréfractomètre de Féry.

Comme l'erreur la plus importante vient de la détermination de la concentration, j'ai opéré surtout avec des corps dont il était facile de faire une dissolution par pesée directe du sel et en prenant une quantité assez considérable de matière ⁽¹⁾; cependant, dans quelques cas, j'ai dû employer les procédés analytiques et j'ai fait alors assez de titrages pour répondre de la teneur de la solution avec une assez grande précision.

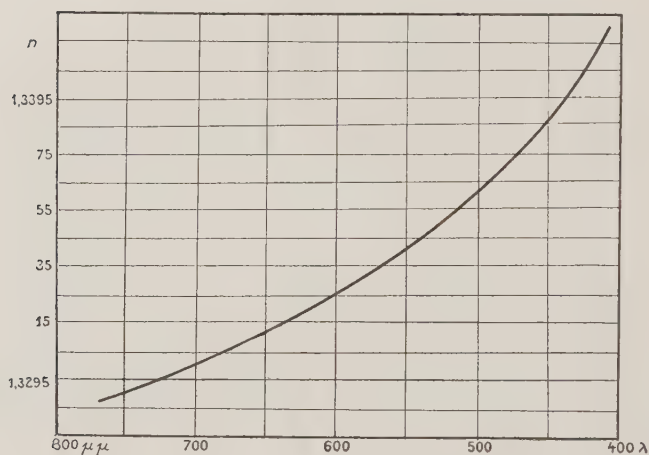
Je pense ainsi que, dans les calculs des constantes optiques, on peut compter au plus sur quatre chiffres exacts; l'erreur porte parfois sur le quatrième chiffre.

(¹) Le sel pouvait être anhydre ou cristallisé; il suffisait qu'il se desséchât bien. De la quantité de sel normal bien cristallisé, on déduit la teneur en sel anhydre.

A cause de l'incertitude qui règne sur la valeur de la dispersion de l'eau, j'ai déterminé à nouveau cette grandeur, pour le spectre visible, par la méthode d'autocollimation.

La figure 28 montre la régularité des résultats obtenus :

Fig. 28.



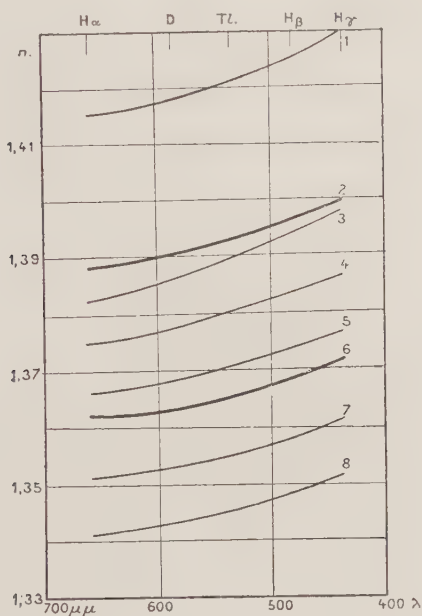
Dispersions de l'eau dans le spectre visible.

<i>t.</i>							
Réfrac- tion.	Disper- sion.	n_v .	D — K _α .	D — C.	D — F.	D — G'.	D — h(H _δ).
0	0						
20,0	20,1	1,3329	0,00414	0,00184	0,00411	0,00737	0,00918
20,1	20,1	1,3329	422	186	413	735	926
20,2	20,4	1,3329	420	182	414	734	928
20,4	20,6	1,3329	416	186	414	733	926
20,1	20,5	1,3329	420	183	414	736	931
20,0	20,5	1,3330	417	183	414	735	924
19,8	20,6	1,3330	415	185	413	737	926
19,6	20,2	1,3330	420	186	412	737	924
20,1	20,5	1,3329	423	186	414	734	924
20,5	20,2	1,3329	418	184	412	732	924
20°, 2		1,3329	0,00419	0,00185	0,00413	0,00735	0,00925

J'ai ensuite déterminé la dispersion des solutions suivantes, à diverses températures.

La figure 29 indique, pour quelques corps, la variation de n avec λ .

Fig. 29.



n de la dissolution de CaCl^2 (courbe 1), de SnCl^2 dans l'alcool (courbe 2), de KI (courbe 3), de $(\text{AzO}^3)^2\text{Pb}$ (courbe 4), de NaCl (courbe 5), de $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$ (courbe 6), de PO^4Na^3 (courbe 7), de SO^4K^2 (courbe 8).

Corps.	t .	p .	$D_{\frac{t}{4}}$	n_D .	$D - C$.	$TL - D$.	$F - D$.	$G' - D$.
NaCl	18,9 ⁰	19,91	1,1461	1,3679 ₉	0,00218	0,00231	0,00499	0,00897
»	18,2	20,00	1,1462	1,3679 ₀	217	»	498	897
KCl	18,7	23,57	1,1609	1,3659 ₄	214	224	485	888
»	19,1	13,99	1,0907	1,3520 ₉	199	214	453	817
»	19,1	4,97	1,0303	1,3396 ₆	188	199	427	760
Ca Cl ²	18,8	33,07	1,3017	1,4184 ₂	260	280	598	1085
»	14,8	19,59	1,1715	1,3830 ₉	224	»	522	935
»	14,9	6,85	1,0560	1,3499 ₅	198	»	444	798

Corps.	t .	p .	D_t $\frac{1}{t}$	n_D .	D — C.	Tl — D.	F — D.	G' — D.
KI.....	18,8	32,06	1,2953	1,38537	0,00281	»	0,00671	0,01232
Al ² Cl ⁶	18,8	13,86	1,1343	1,37574	224	»	509	911
».....	18,7	14,40	1,1365	1,37671	224	0,00241	517	921
SO ⁴ Am ² ...	15,0	38,35	1,2196	1,39170	209	»	474	841
BaCl ²	18,7	19,54	1,1988	1,36571	209	218	467	853
SnCl ⁴	18,6	20,67	1,1351	1,36094	213	224	489	878
SO ⁴ K ²	19,0	8,55	1,0687	1,34322	188	196	417	742
SO ⁴ Li ²	14,8	23,32	1,2112	1,37276	202	»	446	793
SO ⁴ Zn.....	14,6	22,46	1,2720	1,37770	216	»	455	812
AzO ³ K.....	16,3	21,08	1,1420	1,35364	204	»	473	848
(AzO ³) ² Pb.	16,3	30,10	1,3363	1,37770	241	»	562	1018
AzO ³ Am...	9,8	31,33	1,1388	1,37517	233	»	543	983
AmCl.....	9,8	20,31	1,0605	1,37276	227	»	512	924
CO ³ K ²	16,2	34,37	1,3168	1,38594	218	»	476	874
PO ³ Na ³	18,7	8,73	1,0933	1,35303	195	203	433	776
K ⁶ FeCy ⁶ ...	18,2	13,23	1,0916	1,36093	220	233	509	932
K ⁶ FeCy ² ...	14,8	16,88	1,0959	1,36238	226	»	586	G' absorbée
H ² O ⁽¹⁾	18,6	»	0,9985	1,33303	183	190	411	732
C ² H ⁶ O....	15,2	»	0,7951	1,36390	176	»	431	779

Corps dissous dans l'eau et l'alcool.

CaCl ²	15,3	11,97	0,8920	1,38862	0,00201	»	0,00478	0,00864
H ² O.....	»	2,00						
C ² H ⁶ O.....	»	86,03						
SnCl ²	11,6	11,76	0,9486	1,39092	204	»	498	903
H ² O.....	»	19,16						
C ² H ⁶ O.....	»	69,08						

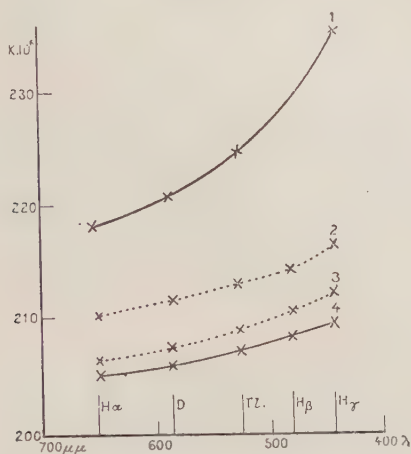
D'après les nombres précédents, on peut calculer les constantes optiques des corps dissous, pour chaque raie. J'ai employé la loi de Gladstone ou celle de Lorentz pour obtenir les constantes K_1 ou K_2 caractéristiques de chaque corps et de chaque raie spectrale. Les variations de ces grandeurs avec la longueur d'onde sont indiquées pour quelques corps, dans la figure 30.

Il y a lieu de signaler la grande variation relative de K

(¹) Voir page 81 les résultats à d'autres températures.

pour l'iodure de potassium ($\frac{1}{10}$ environ du rouge H_α au violet H_γ) due peut-être à la présence de l'iode dans la molécule.

Fig. 30.



K.10⁶ de KI à l'état dissous (courbe 1), CaCl² (courbe 2), NaCl (courbe 3), H²O (courbe 4).

Dans le Tableau suivant, on peut d'ailleurs comparer les variations relatives de dispersion du rouge au violet, $\frac{H_\gamma - H_\alpha}{H_\alpha}$, pour quelques sels ayant : 1° même métal; 2° même radical acide. L'influence des corps à poids atomiques élevés est manifeste :

Corps.	K.10 ³ (Gladstone).		$H_\gamma - H_\alpha$.	Variation relative pour 100.
	H_{α^*} .	H_{γ^*} .		
KCl.....	0,2544	0,2647	0,0103	4,0
KCl solide....	0,2496	0,2588	0,0092	3,7
KI.....	0,2183	0,2352	0,0169	7,7
AzO ³ K.....	0,2180	0,2276	0,0096	4,4
AzO ³ $\frac{Pb}{2}$	0,1622	0,1724	0,0102	6,3

Corps.	K.10 ³ (Lorentz).		H _γ — H _α .	Variation relative pour 100.
	H _α .	H _γ .		
KCl.....	0,1497	0,1552	0,0055	3,7
KI.....	0,1267	0,1355	0,0088	7,0
AzO ³ K.....	0,1291	0,1347	0,0056	4,3
AzO ³ $\frac{\text{Pb}}{2}$	0,0932	0,0983	0,0051	5,5

Ces résultats acquis, je vais montrer que, dans les idées les plus récentes sur la constitution de la matière, la constante optique paraît prendre une certaine importance. Comme j'ai été amené à modifier les formules de dispersion, j'ai cru utile de les établir à nouveau d'après une méthode qui m'a été indiquée par M. Langevin.

CHAPITRE II.

Relations entre l'indice d'un corps et la longueur d'onde. Formules de dispersion.

1. FORMULES D'HELMHOLTZ ET DE KETTELIER ÉTABLIES DANS LA THÉORIE DES ÉLECTRONS. — Imaginons que l'atome d'un corps est constitué par un ou plusieurs centres chargés positivement, dont l'ordre de grandeur est celui de l'atome, autour desquels peuvent graviter des électrons ou corpuscules négatifs dont la masse est le $\frac{1}{1000}$ de l'atome d'hydrogène (¹).

On peut supposer que la lumière se propage dans ce corps *transparent*, à *dispersion normale*, en mettant en vibration ces centres ou ces électrons que je désignerai sous le nom général de *particules*, et alors la vitesse de propagation de la lumière, donc l'indice de réfraction, dépendront de cette action sur les particules.

(¹) Le mot de corpuscule ou ion est employé de préférence quand on considère la matière et la charge; le terme électron, quand on considère la charge seule sans son support matériel.

On doit d'ailleurs admettre, ainsi que nous le verrons, que les *vibrations propres dans l'ultra-violet* sont produites par des *électrons négatifs* tandis que les *vibrations propres dans l'infra-rouge* sont produites par la *masse pondérable, chargée positivement, des atomes ou de la molécule*.

I. Supposons donc qu'à l'état de repos, les particules de charge e , de même espèce, soient écartées de leur position d'équilibre par l'action périodique de la lumière et qu'elles soient attirées vers cette position par une force proportionnelle au déplacement x ; pour chaque particule de masse m , l'équation du mouvement sera

$$(1) \quad m \frac{d^2 x}{dt^2} + kx = Xe.$$

D'une façon générale, le champ lumineux X n'est pas égal au champ électrique h , mais à ce champ augmenté d'une quantité proportionnelle à la polarisation diélectrique P .

On entend par polarisation diélectrique la somme des moments électriques totaux pour l'unité de volume, ex , dus à un déplacement x d'une charge e ⁽¹⁾. Pour N particules identiques par unité de volume

$$(2) \quad P = Nex.$$

On supposera donc que

$$(3) \quad X = h + \alpha P = h + \alpha Nex.$$

D'autre part, l'action de la lumière est périodique et

$$(4) \quad X = X_0 \sin \omega t,$$

⁽¹⁾ Il n'y a dans chaque molécule qu'une particule chargée qui puisse être déplacée de sa position d'équilibre P . Si cette particule a la charge e , les autres ont donc la même action qu'une charge $-e$ au point P . Si la particule mobile vient donc en P' , on a un système de deux charges $+e$ en P' et $-e$ en P , c'est-à-dire un couple électrique dont le moment est $e \times PP'$ [Lorentz (103)].

$\omega = \frac{2\pi}{T} = \frac{2\pi V}{\lambda}$, T , période; λ , longueur d'onde; V , vitesse de la lumière.

On conçoit alors que les particules, quelle que soit leur période propre d'oscillation, puissent vibrer synchroniquement avec l'ébranlement, c'est-à-dire que, la résonance établie, le déplacement x sera périodique également pour ces particules

$$(5) \quad x = x_0 \sin \omega t.$$

La fréquence des vibrations étant identique, puisqu'il y a résonance.

La polarisation P sera donc une fonction sinusoïdale du temps [formule (10)].

Alors

$$(6) \quad \frac{d^2 x}{dt^2} = -\omega^2 x_0 \sin \omega t,$$

et (1) devient, d'après (4), (5) et (6),

$$(k - m\omega^2)x_0 = X_0 e.$$

Soit ω_0 la pulsation des oscillations propres des particules (1)

$$(7) \quad x_0 = \frac{X_0 e}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}.$$

On a donc, d'après les équations (2), (3) et (7),

$$\begin{aligned} P_0 &= \frac{N e^2 X_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}, \\ X_0 &= h_0 + \alpha P_0 = h_0 + \alpha \frac{N e^2 X_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}, \\ (8) \quad h_0 &= X_0 \left[1 - \frac{\alpha N e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \right], \end{aligned}$$

pour ces particules de l'espèce O.

(1) Si le mouvement d'ébranlement cesse, on a en effet

$$k - m\omega_0^2 = 0.$$

Appliquons les équations générales entre les vecteurs champ électrique h et champ magnétique H . Supposons le cas d'ondes planes, de vibrations rectilignes et de variations sinusoïdales de ces vecteurs, on aura alors

$$(9) \quad \begin{cases} \text{rot. } h^{(1)} = \mu \frac{\partial H}{\partial t}, & \mu \text{ perméabilité magnétique,} \\ -\text{rot. } H = \frac{\partial h}{\partial t} + 4\pi \frac{\partial P}{\partial t}; \end{cases}$$

P , h sont, par exemple, dans une direction parallèle à l'axe des x , H sera alors dans une direction rectangulaire y . On a de plus

$$(10) \quad \begin{cases} P = P_0 \sin \omega \left(t - \frac{z}{V} \right), \\ h = h_0 \sin \omega \left(t - \frac{z}{V} \right), \\ H = H_0 \sin \omega \left(t - \frac{z}{V} \right); \end{cases}$$

V étant la vitesse de propagation dans le milieu considéré.

Les équations (9) donnent alors, en tenant compte des relations (10),

$$(11) \quad \frac{\partial h}{\partial z} = \mu \frac{\partial H}{\partial t} \quad \text{ou} \quad h_0 = \mu V H_0,$$

$$(12) \quad \frac{\partial H}{\partial z} = \frac{\partial h}{\partial t} + 4\pi \frac{\partial P}{\partial t} \quad \text{ou} \quad H_0 = V(h_0 + 4\pi P_0).$$

(¹) *rot. h* signifie *rotation de h* et caractérise un vecteur dont les composantes sont : $\frac{\partial h_z}{\partial y} - \frac{\partial h_y}{\partial z}$, $\frac{\partial h_x}{\partial z} - \frac{\partial h_z}{\partial x}$, $\frac{\partial h_y}{\partial x} - \frac{\partial h_x}{\partial y}$, h_x , h_y , h_z , étant les composantes du vecteur h : $\bar{h} = \bar{h}_x + \bar{h}_y + \bar{h}_z$. Dans le cas où h est dirigé suivant l'axe des x , on a les composantes h_z , $h_y = 0$. D'autre part la seule composante $h_x = h$ ne dépend que de z et $\frac{\partial h_x}{\partial y} = 0$. On a donc

$$\text{rot. } h = \frac{\partial h}{\partial z},$$

on verrait de même que $\text{rot. } H = -\frac{\partial H}{\partial z}$.

De (11) et (12), on tire

$$(13) \quad \begin{aligned} h_0 &= \mu V^2 (h_0 + 4\pi P_0), \\ \mu V^2 \left(1 + 4\pi \frac{P_0}{h_0} \right) &= 1. \end{aligned}$$

Posons

$$(14) \quad \frac{P_0}{h_0} = k,$$

k est la susceptibilité diélectrique du milieu, quantité constante pour une même radiation, mais variable avec la longueur d'onde.

Rappelons-nous maintenant que la perméabilité magnétique

$$(15) \quad \mu = \frac{1}{V_0^2}$$

dans le système d'unités électrostatiques, V_0 étant la vitesse de la lumière dans le vide. Comme les corps envisagés n'ont pas de propriétés magnétiques sensibles, le milieu optique peut être assimilé *au vide*, au point de vue magnétique. D'après (13), (14), (15), on aura alors

$$(16) \quad \frac{V_0^2}{V^2} = n^2 = 1 + 4\pi k;$$

d'où

$$(17) \quad \frac{n^2 - 1}{4\pi} = \frac{P_0}{h_0} = \frac{N e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} : 1 - \frac{\alpha N e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}.$$

Si l'on pose

$$(18) \quad \alpha = 4\pi\beta,$$

on a

$$(19) \quad n^2 - 1 = \frac{4\pi N e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} [1 + \beta(n^2 - 1)].$$

Remarque. — Dans le cas de cavités sphériques,

$\beta = \frac{1}{3}$ (1), la formule précédente devient (pour l'unité de volume)

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4}{3} \frac{\pi N e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}.$$

Pour l'unité de masse, d étant la densité, le volume est $\frac{1}{d}$ et

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d} = \text{const.}$$

C'est-à-dire qu'on a la loi de Lorentz.

II. S'il y a plusieurs espèces de particules ou d'électrons, nous aurons, d'après (3) et (17) modifié d'après (18),

$$(20) \quad X_1 = h + 4\pi(\beta_{11}P_1 + \beta_{12}P_2 + \dots),$$

$$(21) \quad X_2 = h + 4\pi(\beta_{21}P_1 + \beta_{22}P_2 + \dots);$$

$\beta_{11}, \beta_{22}, \dots$ représentant les coefficients correspondant aux actions des particules d'espèce 1, d'espèce 2 sur elles-mêmes; β_{12}, β_{21} représentant les coefficients correspondant aux actions des particules d'espèce 1 sur celles d'espèce 2 et réciproquement. Or, d'après (2),

$$P_1 = Ne x_1 = \frac{Ne^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} X_1 = \frac{\gamma_1 X_1}{4\pi},$$

en posant

$$(22) \quad \gamma = \frac{4\pi Ne^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} = \frac{Ne^2}{\pi m \left(\frac{1}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda^2} \right)},$$

remplaçant ω par $\frac{2\pi V}{\lambda}$ et évaluant e en unités électromagnétiques, ce qui enlève le facteur V .

(1) Pour une sphère de rayon ϵ , la force est $P : \epsilon^3$. Le volume V de la sphère est $\frac{4}{3}\pi\epsilon^3$: si ce volume est égal à 1, $\epsilon^3 = \frac{3}{4\pi}$. Donc la force est $\alpha P = \frac{4}{3}\pi P$, c'est-à-dire que $\alpha = \frac{4}{3}\pi$. Comme $\alpha = 4\pi\beta$, $\beta = \frac{1}{3}$.

Les équations (20) et (21) deviennent alors

$$\begin{aligned} X_1 &= h + (\beta_{11}\gamma_1 X_1 + \beta_{12}\gamma_2 X_2 + \dots), \\ X_2 &= h + (\beta_{21}\gamma_1 X_1 + \beta_{22}\gamma_2 X_2 + \dots); \end{aligned}$$

ou encore

$$\begin{aligned} X_1(1 - \beta_{11}\gamma_1) - \gamma_2\beta_{12}X_2 + \dots &= h, \\ -X_1\beta_{21}\gamma_1 + (1 - \beta_{22}\gamma_2)X_2 + \dots &= h, \end{aligned}$$

ou enfin, divisant par h et multipliant et divisant par les γ correspondants,

$$(23) \quad \left(\frac{1}{\gamma_1} - \beta_{11}\right) \frac{\gamma_1 X_1}{h} - \beta_{12} \frac{\gamma_2 X_2}{h} = 1,$$

$$(24) \quad -\beta_{21} \frac{\gamma_1 X_1}{h} + \left(\frac{1}{\gamma_2} - \beta_{22}\right) \frac{\gamma_2 X_2}{h} = 1.$$

Or, pour plusieurs espèces de particules ou d'électrons, la formule (17) se généralise et l'on a

$$n^2 - 1 = 4\pi \sum \frac{P}{h} = \sum \frac{\gamma X}{h},$$

ou en posant $z = \frac{\gamma X}{h}$;

$$(25) \quad n^2 - 1 = \sum z;$$

(23) et (24) deviennent alors

$$(26) \quad \left(\frac{1}{\gamma_1} - \beta_{11}\right) z_1 - \beta_{12} z_2 + \dots = 1,$$

$$(27) \quad -\beta_{21} z_1 + \left(\frac{1}{\gamma_2} - \beta_{22}\right) z_2 + \dots = 1.$$

Supposons qu'il n'y ait que deux espèces de particules ou d'électrons en présence,

$$(28) \quad \begin{cases} \left(\frac{1}{\gamma_1} - \beta_{11}\right) z_1 - \beta_{12} z_2 = 1, \\ -\beta_{21} z_1 + \left(\frac{1}{\gamma_2} - \beta_{22}\right) z_2 = 1. \end{cases}$$

La résolution de ce système d'équations donne

$$(29) \quad \begin{cases} z_1 = \frac{1}{\Delta} \left(\frac{1}{\gamma_2} - \beta_{22} + \beta_{12} \right), \\ z_2 = \frac{1}{\Delta} \left(\frac{1}{\gamma_1} - \beta_{11} + \beta_{21} \right), \\ \Delta = \left(\frac{1}{\gamma_1} - \beta_{11} \right) \left(\frac{1}{\gamma_2} - \beta_{22} \right) - \beta_{12} \beta_{21}. \end{cases}$$

D'après (25),

$$n^2 - 1 = z_1 + z_2 = \frac{1}{\Delta} \left(\frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\gamma_2} + \beta_{11} - \beta_{22} + \beta_{12} + \beta_{21} \right).$$

1° Supposons que les coefficients β_{12} , β_{21} sont égaux, c'est-à-dire que les actions réciproques des électrons d'une espèce sur les électrons d'une autre espèce sont égales. Dans le cas de cavités sphériques, on aura alors

$$\sum \gamma = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \sum \frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2},$$

n est, par exemple, l'indice d'une dissolution ou d'un mélange de densité D ; n_i et d_i sont, d'une manière générale, l'indice et la densité d'un corps dissous constituant.

Si la masse totale de la dissolution est $P = \sum p_i$, comme $D = \sum d_i$, on a

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{P}{D} = \sum \frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2} \frac{p_i}{d_i}.$$

C'est l'expression de *la loi des mélanges*.

2° Supposons que les coefficients β_{12} , β_{21} soient nuls, c'est-à-dire que nous ne considérons que l'action des électrons de même espèce l'un sur l'autre

$$(30) \quad \begin{aligned} z_1 &= \frac{\gamma_1}{1 - \beta_{11} \gamma_1}, & z_2 &= \frac{\gamma_2}{1 - \beta_{22} \gamma_2}, \\ n^2 - 1 &= \sum z = \sum \frac{\gamma}{1 - \beta \gamma}. \end{aligned}$$

Or, en remplaçant γ par sa valeur tirée de la formule (22) et en posant

$$(31) \quad \lambda_0^2 = \lambda_1^2 : \left(1 + \frac{\beta N e^2 \lambda_1^2}{\pi m} \right),$$

on arrive à

$$(32) \quad n^2 - 1 = \sum \frac{N e^2 \lambda^2 \lambda_1^2}{\pi m (\lambda^2 - \lambda_1^2)}.$$

Cette formule (32) est analogue à celle de Drude (53),

$$(33) \quad n^2 = 1 + \sum \frac{N e^2 \lambda^2 \lambda_0^2}{\pi m (\lambda^2 - \lambda_0^2)},$$

la différence venant de la relation (31).

Nous pourrions donc raisonner sur l'une ou l'autre pour ce qui suit.

On peut écrire, par exemple, la formule (33)

$$(34) \quad n^2 = 1 + \sum \frac{N e^2 \lambda_0^2}{\pi m} : 1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}.$$

Et en posant

$$(35) \quad \frac{e^2 \lambda_0^2}{\pi m} = \theta, \quad n^2 = 1 + \sum \frac{N \theta}{1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}}.$$

D'où, en remarquant que

$$\frac{1}{1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}} = 1 + \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2},$$

on peut remplacer respectivement (34) et (35) par

$$(36) \quad n^2 = 1 + \sum \frac{N e^2 \lambda_0^2}{\pi m} + \sum \frac{N e^2 \lambda_0^4}{\pi m (\lambda^2 - \lambda_0^2)},$$

$$(37) \quad n^2 = 1 + \sum N \theta + \sum \frac{N \theta \lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}.$$

On peut mettre ce résultat sous une autre forme si l'on

pose

$$\begin{aligned}
 (38) \quad b^2 &= 1 + \sum N\Theta = 1 + \sum \frac{Ne^2\lambda_0^2}{\pi m}, \\
 M &= N\Theta\lambda_0^2 = \frac{Ne^2}{\pi m}\lambda_0^4, \\
 \sum \frac{N\Theta\lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} &= \sum \frac{Ne^2\lambda_0^4}{\pi m(\lambda^2 - \lambda_0^2)} = \sum \frac{M}{\lambda^2 - \lambda_0^2};
 \end{aligned}$$

on a alors

$$(39) \quad n^2 = b^2 + \sum \frac{M}{\lambda^2 - \lambda_0^2}.$$

Il y aura autant de termes dans la somme qu'il y aura d'espèces de particules mises en jeu. Sous cette forme, on reconnaît la formule d'Helmholtz (79) (1).

Lorsqu'il n'y a qu'une seule bande d'absorption dans l'infra-rouge, de longueur d'onde λ_r , et une dans l'ultra-violet, de longueur d'onde λ_v , la formule prend la forme

$$(40) \quad n^2 = b^2 + \frac{M_r}{\lambda^2 - \lambda_r^2} + \frac{M_v}{\lambda^2 - \lambda_v^2}.$$

Ketteler (90) a mis la relation (40) sous une autre forme en remplaçant le deuxième terme par son développement en série et en l'arrêtant au terme en λ^4 ; on a, en effet, en supposant $\lambda < \lambda_r$,

$$\begin{aligned}
 \frac{M_r}{\lambda^2 - \lambda_r^2} &= -\frac{M_r}{\lambda_r^2} \left(1 + \frac{\lambda^2}{\lambda_r^2} + \frac{\lambda^4}{\lambda_r^4} + \dots \right), \\
 n^2 &= b^2 + \frac{M_v}{\lambda^2 - \lambda_v^2} - \frac{M_r}{\lambda_r^2} - \frac{M_r}{\lambda_r^4} \lambda^2.
 \end{aligned}$$

Si

$$\begin{aligned}
 (41) \quad a^2 &= b^2 - \frac{M_r}{\lambda_r^2} = 1 + N_0\Theta_0 + N_v\Theta_v \quad (2), \\
 k &= \frac{M_r}{\lambda_r^2} = \frac{N_r\Theta_r}{\lambda_r^2};
 \end{aligned}$$

(1) Pour l'étude des formules de dispersion, voir Carvallo (28).

(2) On pose

$$b^2 - 1 = \frac{M_r}{\lambda_r^2} - \frac{M_v}{\lambda_v^2} = N_0\Theta_0 \quad \text{et} \quad N_v\Theta_v = \frac{M_v}{\lambda_v^2}.$$

on a

$$(42) \quad n^2 = -k\lambda^2 + a^2 + \frac{M_v}{\lambda^2 - \lambda_v^2}.$$

2. CALCUL DU COEFFICIENT k DE LA FORMULE DE KET-TELER. — On voit que l'influence des vibrations propres dans l'infra-rouge sur l'indice de réfraction est égale à $-k\lambda^2$; on peut calculer approximativement la valeur du coefficient k par la méthode de Drude (52).

D'après les relations (38) et (41), on a

$$(43) \quad \begin{aligned} M_r &= \frac{N_r e_r^2 \lambda_r^4}{\pi m}, \\ k &= \frac{M_r}{\lambda_r^4} = \frac{1}{\pi} \frac{e_r^2 N_r}{m}. \end{aligned}$$

Drude suppose que chaque molécule, de poids moléculaire P , présente dans la substance, contient un nombre entier p_r de particules chargées positivement d'une quantité d'électricité e . Le nombre total de particules

$N_r = p_r \times$ nombre de molécules par unité de volume.

Si d est la densité de la substance et H la masse de l'atome d'hydrogène,

$$(44) \quad N_r = p_r \frac{d}{PH}.$$

La masse de la particule, quand on suppose que $p_r = 1$, c'est-à-dire quand on suppose que c'est toute la molécule qui agit comme particule, est

$$(45) \quad m = HP$$

et

$$(46) \quad N_r = \frac{d}{PH}.$$

D'autre part, si la molécule contient ν particules (qui

ne sont autres ici que les atomes de la molécule) agissant chacune pour son compte,

$$(47) \quad e_r = \nu e.$$

De (43), (45), (46) et (47) on tire

$$k = \frac{\frac{1}{\pi} \left(\frac{e}{H} \right)^2 d}{\left(\frac{P}{\nu} \right)^2}.$$

Si e est la charge atomique, $\frac{H}{e}$ est le rapport de la masse d'hydrogène dégagée à la quantité d'électricité débitée dans l'électrolyse

$$\frac{H}{e} = \frac{1}{9654} \quad \text{en unités électromagnétiques.}$$

Donc

$$(48) \quad k = \frac{0,296 \cdot 10^8 \cdot d}{\left(\frac{P}{\nu} \right)^2}.$$

Ainsi, pour expliquer les vibrations propres dans l'infrarouge, on peut admettre que c'est la molécule chargée positivement qui intervient; son influence sur la réfraction est $-k\lambda^2$.

3. CALCUL DU RAPPORT $\frac{e}{m}$ DE LA CHARGE ÉLECTRIQUE e DE L'ÉLECTRON A SA MASSE MÉCANIQUE m . — Pour les vibrations propres ultra-violettes, nous avons, d'après (38),

$$\frac{M_\nu}{\lambda_\nu^2} = \frac{N_\nu \Theta_\nu}{\lambda_\nu^2} = \frac{N_\nu e^2}{\pi m}.$$

Comme précédemment, si nous avons dans la molécule un nombre entier p_ν d'électrons chargés négativement,

$$N_\nu = p_\nu \frac{d}{PH}.$$

De sorte que

$$\frac{M_v}{\lambda_v^4} = \frac{1}{\pi} \frac{p_v \cdot d}{PH} \frac{e^2}{m}$$

et

$$\frac{e}{m} = \pi \left(\frac{H}{e} \right) \frac{P}{p_v \cdot d} \frac{M_v}{\lambda_v^4}.$$

Comme $\frac{H}{e} = \frac{1}{9654},$

$$(49) \quad \frac{e}{m} = \frac{3,26 \cdot 10^{-4}}{p_v} \frac{P}{d} \frac{M_v}{\lambda_v^4}.$$

Connaissant la formule de dispersion de la substance qui n'a qu'une période propre dans l'ultra-violet et en admettant que p_v est de l'ordre de grandeur de la valence, Drude a trouvé pour $\frac{e}{m}$, d'après les expériences de Ketteler (90), Rubens (115-116), Paschen (109), des nombres variant entre $1,5 \cdot 10^7$ (nombre tiré de la dispersion de de l'hydrogène) et $1,86 \cdot 10^7$ [nombre trouvé par Kauffmann (103), Simon (126) et Seitz (52) par les rayons cathodiques et Siertsema (52) par la dispersion rotatoire magnétique].

Il est donc logique d'admettre que les vibrations propres dans l'ultra-violet sont dues aux électrons. Si l'on adopte inversement pour $\frac{e}{m}$ la valeur $1,50 \cdot 10^7$ ou $1,86 \cdot 10^7$, on trouve une limite inférieure de p_v . La valeur de cette limite est une propriété additive des atomes ou groupes d'atomes qui forment la molécule; elle dépend de la structure chimique et est diminuée par la présence de liaisons doubles. Elle est à peu près égale au nombre de valences de la molécule, c'est-à-dire à la somme des valences des atomes ou groupes d'atomes. La valence prend alors une signification particulière qui s'accorde avec les idées développées par Abegg (2).

CHAPITRE III.

Relation entre l'indice du corps dissous ou sa constante optique et la longueur d'onde.

1. FORMULE DE DISPERSION POUR UN CORPS DISSOUS. — Comme on le verra plus loin, je n'ai pas eu de bons résultats en appliquant directement la formule d'Helmholtz ou celle de Ketteler au cas d'un corps dissous.

J'ai alors pensé, en opérant par analogie d'après les données expérimentales, que l'on pourrait remplacer avec avantage dans ces formules de dispersion la valeur de $(n^2 - 1)$ par le terme de Lorentz $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$.

La théorie a légitimé ce procédé empirique en montrant qu'on peut établir une nouvelle formule où entre, en effet, la constante optique du corps dissous.

Dans le cas de corps où les molécules sont supposées disposées dans des cavités sphériques, l'équation (19) mène, en effet, à cette conclusion, comme $\beta = \frac{1}{3}$ (p. 149),

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{1}{3} \sum \frac{N e^2 \lambda_0^2}{\pi m \left(1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}\right)} = \sum \frac{N \Theta}{1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}}.$$

Posant

$$(50) \quad \left\{ \begin{array}{l} b^2 = 3 \sum \frac{N e^2 \lambda_0^2}{\pi m}, \quad \Theta = \frac{e^2 \lambda_0^2}{3 \pi m}, \\ M = 3 N \Theta \lambda^2 = \frac{3 N e^2 \lambda_0^4}{\pi m}, \end{array} \right.$$

on a

$$(51) \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = b^2 + \sum \frac{M}{\lambda^2 - \lambda_0^2}.$$

Je montrerai d'ailleurs, dans quelques cas, la validité de cette méthode, lorsqu'on s'adresse aux corps solides ou liquides.

D'une manière plus générale, nous pourrions considérer, avec Drude, qu'il peut y avoir plusieurs périodes propres dans l'ultra-violet ⁽¹⁾.

Si l'on retranche du terme qui caractérise l'influence d'un corps sur la lumière, le terme représentant l'action de l'infra-rouge qui est, comme nous l'avons vu, $-k\lambda^2$, il restera la part due aux vibrations propres ultra-violettes, on aura donc

$$(52) \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + k\lambda^2 = \sum \frac{N_\nu \Theta_\nu}{1 - \frac{\lambda_\nu^2}{\lambda^2}},$$

formule dans laquelle k aura la valeur (48)

$$k = \frac{0,296 \cdot 10^8 \cdot d}{\left(\frac{P}{\nu}\right)^2},$$

que l'on a déjà calculée.

Appelons n_s l'indice de réfraction du corps dissous à dispersion normale. Les formules précédentes seront vraies en remplaçant la densité d par la densité d_s ($d_s = pD$, p pour 100 en poids; D , densité de la solution) du corps dans la dissolution. On aura donc

$$(53) \quad \frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2} + k\lambda^2 = \sum \frac{N_\nu \Theta_\nu}{1 - \frac{\lambda_\nu^2}{\lambda^2}}, \quad k = \frac{0,296 \cdot 10^8 \cdot d_s}{\left(\frac{P}{\nu}\right)^2}.$$

Donc, en général,

$$(54) \quad \frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2} + \frac{0,296 \cdot 10^8 d_s \lambda^2}{\left(\frac{P}{\nu}\right)^2} = \sum \frac{N_\nu \Theta_\nu}{1 - \frac{\lambda_\nu^2}{\lambda^2}}$$

ou, en divisant par d_s ,

$$(55) \quad \frac{n_s^2 - 1}{(n_s^2 + 2)d_s} + \frac{0,296 \cdot 10^8 \lambda^2}{\left(\frac{P}{\nu}\right)^2} = \frac{1}{d_s} \sum \frac{N_\nu \Theta_\nu}{1 - \frac{\lambda_\nu^2}{\lambda^2}}.$$

⁽¹⁾ Pour le quartz, par exemple, Rubens a montré qu'il fallait considérer au moins deux bandes d'absorption.

Le premier terme représente, dans l'équation (55), la constante optique du corps dissous K multipliée par 1000. On aura donc

$$(56) \quad K \cdot 10^3 + \frac{0,296 \cdot 10^8 \lambda^2}{\left(\frac{P}{\nu}\right)^2} = \frac{1}{d_s} \sum \frac{N_\nu \Theta_\nu}{1 - \frac{\lambda_\nu^2}{\lambda^2}} \quad (1).$$

Je montrerai d'ailleurs que, puisqu'on ne peut compter pour la constante optique que sur quatre décimales exactes au plus, $k\lambda^2$ est presque toujours négligeable dans les expériences que j'ai faites (2). Alors

$$(57) \quad \begin{cases} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \sum \frac{N_\nu \Theta_\nu}{1 - \frac{\lambda_\nu^2}{\lambda^2}}, \\ K \cdot 10^3 = \frac{1}{d_s} \sum \frac{N_\nu \Theta_\nu}{1 - \frac{\lambda_\nu^2}{\lambda^2}}. \end{cases}$$

Ce sont les formules (56) et (57) que nous allons utiliser (3).

(1) Il serait facile de montrer que la relation (56) peut, comme l'équation (55), se mettre sous la forme

$$K \cdot 10^3 = b^2 + \sum \frac{M_\nu}{\lambda^2 - \lambda_\nu^2}.$$

(2) Par exemple, on a pour NaCl dissous :

$$\begin{aligned} \text{Raie } G', \dots \dots \quad x_1 &= \frac{1}{\lambda_1^2} = 5,309 \cdot 10^8 \\ k\lambda_1^2 = \frac{k}{x_1} &= \frac{0,296 \cdot 10^8}{\left(\frac{58,5}{2}\right)^2 \cdot 5,309 \cdot 10^8} = 0,6 \cdot 10^{-4}. \end{aligned}$$

(3) Ces formules sont tout à fait générales. On peut, par exemple, comme je le ferai plus loin, prendre pour valeur de K la constante tirée de la loi de Newton $\frac{n^2 - 1}{d_c}$ ou celle tirée de la loi de Gladstone $\frac{n_c - 1}{d_c}$.

2. CALCUL DU NOMBRE D'ÉLECTRONS PRODUISANT, POUR LE CORPS DISSOUS, LES PÉRIODES PROPRES DANS L'ULTRA-VIOLET (¹). — De la formule (53)

$$\frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2} + k\lambda^2 = \sum \frac{N_v \Theta_v}{1 - \frac{\lambda_v^2}{\lambda^2}},$$

on peut tirer, en introduisant la *réfraction réduite* r et la variable $x = \frac{1}{\lambda^2}$,

$$\begin{aligned} r = \frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2} + \frac{k}{x} &= \frac{N_1 \Theta_1}{1 - \frac{\lambda_1^2}{\lambda^2}} + \frac{N_2 \Theta_2}{1 - \frac{\lambda_2^2}{\lambda^2}} + \dots \\ &= \frac{N_1 \Theta_1}{1 - \lambda_1^2 x} + \frac{N_2 \Theta_2}{1 - \lambda_2^2 x} + \dots, \end{aligned}$$

$\lambda_1, \lambda_2, \dots$ étant les longueurs d'onde des bandes d'absorption dans l'ultra-violet, λ la longueur d'onde violette ou ultra-violette pour laquelle on a déterminé l'indice.

Pour deux expériences faites avec des longueurs d'onde dont les inverses des carrés sont x_1 et x_2 , on a

$$(58) \quad \begin{cases} r_1 = \frac{N_1 \Theta_1}{1 - \lambda_1^2 x_1} + \frac{N_2 \Theta_2}{1 - \lambda_2^2 x_1} + \dots, \\ r_2 = \frac{N_1 \Theta_1}{1 - \lambda_1^2 x_2} + \frac{N_2 \Theta_2}{1 - \lambda_2^2 x_2} + \dots \end{cases}$$

Formons la quantité

$$\begin{aligned} (59) \quad d_{1,2} &= \frac{r_1 - r_2}{x_1 - x_2} \\ &= \frac{N_1 \Theta_1 \lambda_1^2}{(1 - \lambda_1^2 x_1)(1 - \lambda_1^2 x_2)} + \frac{N_2 \Theta_2 \lambda_2^2}{(1 - \lambda_2^2 x_1)(1 - \lambda_2^2 x_2)} + \dots \end{aligned}$$

S'il n'y a qu'une sorte d'électrons qui influe sur la

(¹) Cette méthode est semblable à celle de Drude pour la formule en n^2 .

réfraction

$$N_2 = N_3 = \dots = 0 \quad (1).$$

S'il y a plusieurs espèces d'électrons, posons

$$(60) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{N_2 \Theta_2}{N_1 \Theta_1} = \alpha, \quad \frac{N_3 \Theta_3}{N_1 \Theta_1} = \alpha', \quad \dots, \\ \frac{\lambda_2^2}{\lambda_1^2} = \beta, \quad \frac{\lambda_3^2}{\lambda_1^2} = \beta', \quad \dots, \\ \frac{1 - \lambda_1^2 x_1}{1 - \lambda_3^2 x_1} = \gamma_1, \quad \dots, \quad \frac{1 - \lambda_1^2 x_1}{1 - \lambda_3^2 x_1} = \gamma'_1, \quad \dots, \\ \frac{1 - \lambda_1^2 x_2}{1 - \lambda_3^2 x_2} = \gamma_2, \quad \dots, \quad \frac{1 - \lambda_1^2 x_2}{1 - \lambda_3^2 x_2} = \gamma'_2, \quad \dots, \end{array} \right.$$

λ_1 étant la plus grande longueur d'onde propre dans l'ultra-violet, β , β' , γ , γ' étant < 1 .

De (58) et (59), on déduit, en utilisant les égalités (60),

$$(61) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{N_1 \Theta_1}{\lambda_1^2} = \frac{r_1 r_2}{d_{1,2}} \frac{1 + \alpha \beta \gamma_1 \gamma_2 + \alpha' \beta' \gamma'_1 \gamma'_2 + \dots}{(1 + \alpha \gamma_1 + \alpha' \gamma'_1 + \dots)(1 + \alpha \gamma_2 + \alpha' \gamma'_2 + \dots)}, \\ \frac{N_2 \Theta_2}{\lambda_2^2} = \frac{r_1 r_2}{d_{1,2}} \frac{1 + \alpha \beta \gamma_1 \gamma_2 + \alpha' \beta' \gamma'_1 \gamma'_2 + \dots}{(1 + \alpha \gamma_1 + \alpha' \gamma'_1 + \dots)(1 + \alpha \gamma_2 + \alpha' \gamma'_2 + \dots)} \frac{\alpha}{\beta}. \end{array} \right.$$

Nous allons démontrer que

$$\sum \frac{N \Theta}{\lambda^2} > \frac{r_1 r_2}{d_{1,2}}.$$

Supposons qu'il n'y ait que deux périodes propres :

$$\alpha = \alpha' = \dots, \quad \beta' = \dots = \gamma'_1 = \gamma'_2 = \dots = 0.$$

D'après (61)

$$(62) \quad \frac{N_1 \Theta_1}{\lambda_1^2} + \frac{N_2 \Theta_2}{\lambda_2^2} = \frac{r_1 r_2}{d_{1,2}} \frac{1 + \alpha \left(\beta \gamma_1 \gamma_2 + \frac{1}{\beta} \right) + \alpha^2 \gamma_1 \gamma_2}{1 + \alpha (\gamma_1 + \gamma_2) + \alpha^2 \gamma_1 \gamma_2}.$$

(1) C'est-à-dire que

$$\frac{d_{1,2}}{r_1 r_2} = \frac{d_{2,3}}{r_2 r_3} = \dots = \frac{\lambda_1^2}{N_1 \Theta_1} = \text{const.}$$

Mais

$$\beta\gamma_1\gamma_2 + \frac{1}{\beta} - (\gamma_1 + \gamma_2) = \frac{1}{\beta}(1 - \beta\gamma_1)(1 - \beta\gamma_2) > 0,$$

puisque β , γ_1 , γ_2 sont plus petits que 1. S'il en est ainsi, le numérateur de la fraction qui multiplie $\frac{r_1 r_2}{d_{1,2}}$ dans (62) est plus grand que le dénominateur, la fraction est plus grande que 1, et

$$(63) \quad \frac{N_1 \Theta_1}{\lambda_1^2} + \frac{N_2 \Theta_2}{\lambda_2^2} = \sum \frac{N \Theta}{\lambda_v^2} > \frac{r_1 r_2}{d_{1,2}}.$$

Mais nous avons, *a fortiori*,

$$(64) \quad 3 \sum \frac{N \Theta}{\lambda_v^2} > \frac{r_1 r_2}{d_{1,2}},$$

et, comme nous avons vu antérieurement, d'après (50), que

$$3 \frac{N \Theta}{\lambda_v^2} = \frac{M_v}{\lambda_v^4},$$

d'après (49) que

$$\frac{M_v}{\lambda_v^4} = p_v \frac{e}{m} : 3,26 \cdot 10^{-4} \frac{P}{d};$$

l'inégalité (64) devient donc

$$(65) \quad \begin{cases} \frac{e}{m} p_v > 3,26 \cdot 10^{-4} \frac{P}{d} \frac{r_1 r_2}{d_{1,2}}, \\ p_v = p_1 + p_2 + \dots \end{cases}$$

Posons $d = d_s$, $r = K \cdot 10^3 \cdot d_s$, on aura

$$r_1 = K_1 \cdot 10^3 d_s, \quad K_1 \text{ const. optique pour } \lambda_1, \quad \lambda_1^2 = \frac{1}{x_1},$$

$$r_2 = K_2 \cdot 10^3 d_s, \quad K_2 \quad \quad \quad \lambda_2, \quad \lambda_2^2 = \frac{1}{x_2},$$

$$d'_{1,2} = \frac{r_1 - r_2}{x_1 - x_2}.$$

Par conséquent,

$$(66) \quad \frac{e}{m} p_v > 3,26 \cdot 10^{-4} \cdot P \frac{K_1 \cdot K_2}{K_1 - K_2 : x_1 - x_2}$$

ou

$$(67) \quad p_v > \frac{3,26 \cdot 10^{-1}}{\frac{e}{m}} P \frac{K_1 \cdot K_2}{K_1 - K_2 : x_1 - x_2} \quad (1).$$

Telle est la limite inférieure du nombre d'électrons que je vais calculer pour chacun des corps dissous dont j'ai déterminé la dispersion (2).

CHAPITRE IV.

Résultats expérimentaux pour le calcul de la limite inférieure du nombre d'électrons agissant sur la réfraction et la dispersion du corps dissous. Liaison entre cette limite et la valence.

J'ai déterminé, d'après les chiffres indiqués dans les Tableaux de la page 142, les constantes optiques, par rapport aux raies G, D, F, H γ . Cette dernière est encore bien visible, grâce au procédé d'éclairage que j'ai employé, mais c'est la limite des raies qu'on puisse commodément amener sur le réticule; on peut d'ailleurs éclairer légèrement celui-ci.

(1) D'une manière analogue on peut calculer la limite supérieure du nombre p_1 d'électrons correspondant à la période propre la plus grande λ_1 et la limite inférieure de la longueur d'onde λ_1 :

$$p_1 \leq \frac{3,26 \cdot 10^{-4}}{\frac{e}{m}} \frac{P}{d} \frac{r_1 r_2}{d_{1,2}}, \quad \lambda_1 \geq \frac{d_{1,2} - d_{2,3}}{x_1 d_{1,2} - x_3 d_{2,3}}.$$

Pour calculer λ_1 , il faut donc trois expériences.

(2) Exemple de calcul de p_v (NaCl) (loi de Gladstone) :

$$\begin{array}{lll} \text{Raie G'} & \dots\dots\dots K_1 = 0,2802 \cdot 10^{-3} & x_1 = 5,309 \cdot 10^4 \\ \text{Raie F} & \dots\dots\dots K_2 = 0,2759 \cdot 10^{-3} & x_2 = 4,233 \cdot 10^8 \end{array}$$

$$x_1 - x_2 = 1,076 \cdot 10^8,$$

$$\frac{K_1 K_2}{K_1 - K_2 : x_1 - x_2} = \frac{7730718 \cdot 10^{-14}}{3,98 \cdot 10^{-14}} = 1,9 \cdot 10^6,$$

$$p_v > \frac{3,26 \cdot 1,9 \cdot 10^5 \cdot 58,5}{1,86 \cdot 10^7}, \quad p_v > \frac{3,62}{1,86} = 1,9.$$

Je donne ici les constantes caractérisant ces raies dans le calcul précédent :

Raies.	λ .	λ^2 .	$x = \frac{1}{\lambda^2}$.
C = H α	$0,6563^{\mu}$	$43,0730 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2$	$2,320 \cdot 10^8$
D.....	0,5893	$34,7234$ »	$2,880$ »
Tl.....	0,5350	$28,6225$ »	$3,493$ »
F = H β	0,4862	$23,6390$ »	$4,230$ »
G' = H γ	0,4341	$18,8442$ »	$5,306$ »

Les constantes optiques ont été calculées pour les trois formules $\frac{n^2-1}{d}$, $\frac{n-1}{d}$, $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$, mais je ne donnerai que les résultats obtenus avec les deux dernières formules. Le Tableau suivant montre la concordance pour la raie D et la formule $\frac{n-1}{d}$ entre les nouveaux résultats et ceux que j'ai donnés antérieurement, la comparaison se faisant, autant que possible, pour des concentrations très voisines (¹).

Corps.	p .	$K \cdot 10^7$ (F.).	p .	$K \cdot 10^7$ (P. F.).
Am Cl.....	19,68	4216	20,31	4209
Az O ³ K.....	19,84	2211	21,08	2200
Az O ³ Am.....	33,43	3200	31,33	3199
Ba Cl ²	18,84	1884	19,54	1881
(Az O ³) ² Pb.....	24,73	1641	30,10	1642
SO ⁴ K ²	7,96	1888	8,55	1891
SO ⁴ Li ²	18,77	2216	23,32	2230
SO ⁴ Am ²	28,64	3010	38,35	3007
Sn Cl ⁴	21,34	2559	20,67	2584
Al ³ Cl ⁶	14,98	3166	13,86	3172
K Cl.....	24,26	2548	23,57	2559
Na Cl.....	18,90	2697	19,91	2710
KI.....	32,35	2226	32,06	2219

(¹) Les anciens résultats ont été obtenus avec le réfractomètre Féry (F), les nouveaux avec l'appareil Pulfrich, dont l'indication était contrôlée par l'appareil de Féry (P. F.).

Les Tableaux des pages 166 et 167 donnent la valeur de la limite inférieure de p_v calculée d'après la formule (67) pour les deux valeurs du rapport $\frac{e}{m} = 1,86.10^7$, $\frac{e}{m} = 1,50.10^7$, ce dernier paraissant mieux s'accorder avec les résultats tirés de l'optique.

Dans la colonne v se trouve la valence de la molécule; dans les colonnes v_1 et v_2 , la valence de chacun des groupes d'atomes constituant la molécule.

Solutions aqueuses.

Corps.	ν_1 .	ν_2 .	ν .	$\frac{n-1}{d}$.		$\frac{(n^2-1)}{(n^2+2)d}$.		Limites spectrales.
				P_v .	$\frac{e}{m}$.	P_v .	$\frac{e}{m}$.	
Na—Cl.....	1	1	2	$\frac{e}{m}=1,5.10^3$.	$\frac{e}{m}=1,86.10^3$.	$\frac{e}{m}=1,5.10^3$.	$\frac{e}{m}=1,86.10^3$.	F—G'
K—Cl.....	1	1	2	3,527	2,3	2,439	1,6	1,3
AzH ⁴ —Cl.....	1	1	2	4,179	2,8	2,965	2,0	1,6
				{ 5,617	3,7	3,983	2,6	{ 2,1
				{ 4,221	2,9	3,925	2,6	{ 2,1
K—AzO ³	1	1	2	5,050	3,4	3,325	2,2	1,8
AzH ⁴ —AzO ³ ..	1	1	2	5,861	3,9	3,808	2,3	2,0
K—I.....	1	1	2	4,824	3,2	3,054	2,0	1,6
	{ 2	2	4	8,195	5,5	5,491	3,7	3,0
Ba=Cl ²	{ 2	2	4			6,169	4,3	3,4
Ca=Cl ²	2	2	4	7,526	5,0	5,173	3,5	2,8
Pb=(AzO ³) ² ..	{ 2	2	4	8,679	5,8	5,775	3,8	3,1
	{ 2	2	4	8,778	5,8	6,402	4,3	3,4
Li ² =SO ⁴	2	2	4	10,076	6,6	7,095	4,7	3,8
	{ 2	2	4	16,236	10,8	11,576	7,7	6,2
Am ² =SO ⁴	{ 2	2	4			10,798	7,3	5,8

Corps.	ν_1	ν_2	ν	$\frac{n-1}{d}$		$\frac{(n^2-1)}{(n^2+2)d}$		Limites spectrales.
				p_o	p_o	p_o	p_o	
				$\frac{e}{m}$	$\frac{e}{m}$	$\frac{e}{m}$	$\frac{e}{m}$	
Zn = SO ⁴	2	2	4	9,965	6,6	7,503	5,0	4,0
K ² = CO ³	{	2	4	8,639	5,7	5,617	3,7	3,0
		2	4	9,536	6,3	6,527	4,3	3,5
Na ³ = PO ⁴	{	3	6			9,250	6,1	5,0
		3	6			8,134	5,4	4,4
Sn = Cl ⁴	{	4	8	16,536	11,0	10,608	7,1	5,7
		4	8	15,496	10,3			
K ⁴ = FeCy ⁶	{	4	8	17,848	11,9	11,077	7,4	6,0
		4	8	18,472	12,3	11,702	7,8	6,3
K ⁶ = Fe ² Cy ¹² ...	{	6	12	28,096	18,7	17,963	12,0	9,7
		6	12	26,188	17,4	17,108	11,4	9,3
Al ² = Cl ⁶	6	6	12	17,916	11,9	11,882	7,9	6,4
<i>Solutions alcooliques.</i>								
Ca = Cl ²	2	2	4			5,405	3,6	2,9
»	»	»	»			5,428	3,6	2,9
Sn = Cl ²	2	2	4			5,198	3,5	2,8
»	»	»	»			6,218	4,1	3,3

Le Tableau suivant donne d'ailleurs les meilleurs nombres obtenus, ramenés à la valence 2 :

Corps.	v.	p_v pour	
		$\frac{n-1}{d}$	$\frac{n^2-1}{(n^2-2)d}$
Na Cl.....	2	1,9	1,6
K Cl.....	»	2,2	2,0
Am Cl.....	»	2,3	2,1
Az O ³ K.....	»	2,7	1,8-2,2
Az O ³ Am.....	»	3,1	2,0
KI.....	»	2,6	2,0
$\frac{1}{10}$ Ba Cl ²	»	2,2	1,9-2,2
$\frac{1}{10}$ Ca Cl ²	»	2,0	1,8
$\frac{1}{10}$ (Az O ³) ² Pb.....	»	2,3	1,9-2,2
$\frac{1}{10}$ K ³ Fe ² Cy ¹²	»	2,5	2,0
$\frac{1}{10}$ SO ³ Zn.....	»	2,7	1,9
$\frac{1}{10}$ ClO ³ K ²	»	2,3-2,6	1,9-2,2
$\frac{1}{10}$ Am ² SO ³	»	4,4	2,9-3,1
$\frac{1}{10}$ Li ² SO ³	»	2,7	1,9
$\frac{1}{10}$ Sn Cl ² (dans l'alcool).....	»	»	1,8-2,0
$\frac{1}{10}$ Ca Cl ²	»	»	1,8
$\frac{1}{10}$ PO ⁴ Na ³	»	»	1,8-2,0
$\frac{1}{10}$ Sn Cl ⁴	»	2,1-2,2	1,8
$\frac{1}{10}$ K ³ Fe Cy ⁶	»	2,4-2,5	1,9-2,0
$\frac{1}{10}$ Al ³ Cl ⁶	»	2,0	1,4

On ne s'étonnera pas de voir la limite de p_v être parfois supérieure à 2, lorsqu'on saura que l'erreur porte au moins sur le premier chiffre après la virgule.

D'ailleurs les résultats suivants, calculés d'après les expériences de divers auteurs sur le sel dissous ou sur le sel solide, ou sur un corps liquide, viennent donner encore un appui aux conclusions qui suivent :

$P_{\nu} = \frac{n-1}{d} \cdot \frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$					
Corps.	ν .	$\frac{e}{m} = 1,86.10^7$.	$\frac{e}{m} = 1,50.10^7$.	Limites spectrales.	Auteurs.
<i>Corps solides ou liquides.</i>					
Na Cl.....	2	2,0	1,8	H β —H γ	Rubens
K Cl.....	»	2,7	1,8	»	»
KI.....	»	2,8	2,6	D—F	Topsoe et Christiansen
K Br.....	»	2,9	2,4	H β —H γ	
$\frac{1}{2}$ Ca Fl ²	»	1,8	1,8	»	Paschen
$\frac{1}{2}$ (Az O ³) ² Pb.....	»	2,3	2,1	D—F	T. et C.
Az H ¹ Cl.....	{	3,7	3,3	F—G	Grailich
		3,1	»	D—F	»
H ² O.....	4	»	3,6	C—G'	Chéneveau
C ² H ⁶ O.....	»	»	4,0	»	»
$\frac{1}{2}$ CO ³ Ca (rayons o et e).....	{	2	1,8	»	Martens
		»	»	»	
<i>Corps dissous.</i>					
KI.....	2	2,4	2,0	H β —H γ	Damien
Na Br.....	»	2,7	2,0	»	Wegner
Az O ³ Na.....	»	2,8	1,6	F—G	Van der Willigen
Az H ¹ Cl.....	»	2,8	2,1	»	
$\frac{1}{2}$ S ² O ³ Na ²	»	2,8	1,9	H β —H γ	Damien
$\frac{1}{2}$ Zn Cl ²	»	1,8	1,8	F—G	V. d. W.
$\frac{1}{2}$ (Az O ³) ² Cu.....	»	2,1	1,8	H β —H γ	Damien
Az O ³ H.....	»	»	1,6	»	V. d. W.
HCl.....	»	»	1,5	»	»
Na OH.....	»	»	1,5	»	»
$\frac{1}{2}$ SO ⁴ H ²	»	»	2,3	»	»

Les conclusions à tirer de ces expériences sont les suivantes :

1° La formule $\frac{n^2-1}{d}$ ne donne aucun résultat intéressant :

2° Si l'on compare les nombres écrits en chiffres gras

pour p_v à la valence v , on voit que l'on peut dire que *la limite inférieure du nombre total d'électrons de la molécule qui agissent sur la réfraction est de l'ordre de grandeur de la valence de la molécule*;

3° Il en résulte que chaque groupe d'atomes (radical acide et métal) met en jeu, dans la molécule saline, un nombre d'électrons également de l'ordre de grandeur de la valence de ce groupe d'atomes. La somme des valences atomiques est égale à la valence moléculaire. De même les nombres des électrons intervenant dans les groupes d'atomes ont une somme qui est égale au nombre total d'électrons intervenant dans la molécule.

Ce fait peut expliquer les lois d'additivité.

4° La formule de Lorentz donne, en général, de meilleurs résultats que celle de Gladstone; elle mène à une formule qu'on peut trouver théoriquement et vérifier assez bien. Le fait que la loi de Gladstone donne un résultat doit être relié à ce fait que la plus grosse partie de la variation de $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ vient de la variation de $n - 1$.

5° Le rapport $\frac{e}{m} = 1,86 \cdot 10^7$ donne, en général, de meilleurs résultats pour le calcul de p_v avec la loi de Gladstone qu'avec celle de Lorentz, pour laquelle la valeur de $\frac{e}{m}$ qui convient le mieux est celle tirée de la dispersion de l'hydrogène, $1,50 \cdot 10^7$.

6° Les corps en solution alcoolique donnent sensiblement les mêmes valeurs de p_v qu'en solution aqueuse.

7° Il y a toutefois des exceptions. Par exemple, SO^4Am^2 . Mais les sels d'ammonium font toujours exception. Il n'est d'ailleurs pas impossible de supposer, comme l'a fait Dibbits, qu'à la température ordinaire les sels ammoniacaux en dissolution sont partiellement dissociés; ou bien le nombre élevé s'explique par la complexité de AzH^4 . Quant aux résultats obtenus avec Al^2Cl^6 ,

ils peuvent s'expliquer très bien par ce fait que la dissolution de ce corps dans l'eau entraîne une perte de chlore à l'état de HCl et que, par suite, on a une solution complexe d'oxychlorure (1).

8° Le changement de concentration ou de limites spectrales dans le spectre visible influe peu sur la limite inférieure de p_v .

Corps.	p .	v .	p_v					
			$\frac{n-1}{d} \left(\frac{e}{m} = 1,86 \cdot 10^3 \right)$			$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} \left(\frac{e}{m} = 1,50 \cdot 10^3 \right)$		
			C—F.	F—G'.	C—G'.	C—F.	F—G'.	C—G'.
Na Cl.	25,00	2	1,9	2,0	1,9	1,6	1,5	1,6
» 19,91	19,91	»	2,1	1,9	2,0	1,6	1,6	1,6
» 5,00	5,00	»				1,3	1,5	1,4
» 3,00	3,00	»	2,0	1,7	1,9			
K Cl.	23,57	2	2,6	2,2	2,4	2,1	2,0	2,0
» 13,99	13,99	»	2,7	2,4	2,6	2,2	1,9	2,0
» 4,57	4,57	»	2,6	2,6	2,6	1,9	2,3	2,0
Ca Cl ²	33,07	4	4,2	4,0	4,1	3,3	3,4	3,4
» 19,59	19,59	»	4,2	4,0	4,1	3,4	3,5	3,5
» 6,85	6,85	»	4,2	3,7	4,0	3,1	3,2	3,1

9° Les formules (52) et (67) paraissent s'appliquer non seulement aux corps dissous, mais aux corps purs solides ou liquides.

10° Ces résultats ne peuvent être évidemment considérés que comme approchés, car il faudrait opérer en se servant des raies ultra-violettes et augmenter la précision des mesures (2). On conçoit la grande difficulté de tenter de telles expériences où l'absorption des rayons par le liquide dissolvant ou même par l'air peut prendre une

(1) Par exemple, une solution titrée pour Al donne 15,3 pour 100 et pour Cl 14,4 pour 100. Les valeurs de $K \cdot 10^6$, calculées d'après ces nombres, ne diffèrent cependant pas beaucoup : 320 et 319.

(2) D'ailleurs, la loi sur laquelle je me suis appuyé ne tient pas compte des actions mutuelles des particules.

importance actuellement encore mal connue (¹); il faudrait se guider sur des études préalables de l'absorption dans la région ultra-violette du spectre.

CONCLUSIONS.

Je vais résumer ici les conclusions les plus nettes que j'ai déjà données au cours de mon travail, et les expériences ou résultats qui forment ma contribution personnelle à l'étude de la réfraction et de la dispersion des solutions.

Dans la première Partie, j'ai étudié une méthode de mesure absolue de la réfraction et de la dispersion des solutions par un procédé d'autocollimation. J'ai pu ainsi comparer entre eux divers réfractomètres de précision, en particulier ceux de Féry et de Pulfrich.

L'étude systématique du réfractomètre de Féry m'a montré le parfait fonctionnement de cet appareil et la fidélité de ses résultats; comme c'est le plus simple, je l'ai employé dans mes recherches sur la réfraction.

J'ai aidé à transformer cet appareil de façon qu'il puisse donner, avec la même précision que la réfraction, la valeur de la dispersion.

Il n'y a pas lieu de compter pour la réfraction sur une erreur absolue inférieure à 0,0001, tandis qu'on peut compter pour la dispersion sur une erreur de 0,00002. Encore faut-il bien faire attention à l'action de la température sur la réfraction et corriger au besoin les résultats à l'aide du coefficient moyen de variation de l'indice avec la température. La température a bien moins d'influence sur la dispersion.

(¹) Dans les recherches de Rubens et Nichols et de Paschen, la longueur d'onde des vibrations propres ultra-violettes est de l'ordre de grandeur de $0^{\text{cm}}, 1.10^{-5}$, longueur d'onde des rayons de Schumann, absorbables par l'air.

J'ai d'ailleurs toujours déterminé, autant qu'il était possible, l'indice de réfraction et la densité des solutions à la même température.

J'ai montré que la plus grande erreur venait du titrage des solutions; chaque fois que cela est possible, la pesée directe du sel et de la solution est bien préférable aux procédés analytiques, qui ne peuvent donner une précision équivalente.

Dans la deuxième Partie, après avoir rappelé les diverses formules, liant l'indice et la densité d'un corps, qui permettent d'établir la loi des mélanges de liquides, donnée initialement par Biot et Arago pour les gaz, j'ai montré que, pour certains mélanges liquides, cette loi est exacte à moins de 1 pour 100 près. La loi de Lorentz et la loi des mélanges peuvent d'ailleurs être établies dans la théorie des électrons.

Si l'on définit le *mélange* de deux liquides comme une association de ces liquides ne donnant pas de *variation de volume*, alors que la *dissolution* entraîne une *contraction plus ou moins importante*, on peut dire que, si elle a une signification théorique plus précise, la loi de Lorentz n'est pas toujours pratiquement plus avantageuse que la loi de Gladstone pour les dissolutions qui présentent une forte variation de volume, alors qu'elle se vérifie mieux pour les dissolutions dans lesquelles il n'y a qu'une faible contraction ou dilatation (à 0,1 pour 100 près environ).

La correction indiquée par Pulfrich serait inutile dans le cas des solutions salines, si elle était possible.

En admettant alors que la contraction de volume due à la solution d'un corps entraîne, aux erreurs d'expérience près, une variation équivalente de l'indice, j'ai montré comment on pouvait trouver théoriquement l'influence du corps dissous dans un seul solvant sur la propagation

de la lumière, soit dans le cas où la loi de Gladstone, soit dans le cas où la formule de Lorentz sont applicables. On peut en effet admettre d'abord que, pour la solution, $(n - 1)$ ou $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ est la somme de deux termes, l'un $(n_s - 1)$ ou $\frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2}$ provenant du sel dissous, l'autre $(n_e - 1)$ ou $\frac{n_e^2 - 1}{n_e^2 + 2}$ provenant du solvant, et, ensuite, que l'on peut calculer l'indice actuel de l'eau dans la dissolution, en supposant vraies la loi de Gladstone ou la loi de Lorentz pour les variations de l'indice avec le volume.

Cette manière d'opérer est d'ailleurs générale et permet également d'obtenir l'influence optique du corps dissous dans plusieurs solvants.

Il est possible qu'on trouve une autre loi reliant la variation de l'indice à la variation de volume. Il semble qu'une loi intermédiaire entre les lois de Gladstone et de Lorentz soit plus proche de la vérité. Je ne pense pas, cependant, que les conséquences qu'on pourrait en déduire soient très différentes de celles que fournissent les lois précédentes.

Les résultats expérimentaux ont montré, dans la troisième Partie, pour les solutions aqueuses, qu'il n'y a pas de relation simple entre l'indice et la composition de la solution en volume, ni le pourcentage en poids, ni la concentration.

Les représentations graphiques de ces relations ne permettent d'ailleurs jamais de mettre en évidence des hydrates, sauf lorsqu'elles présentent un maximum.

Au contraire, *l'influence du corps dissous sur la propagation de la lumière, Δ , calculée comme je l'ai indiqué précédemment est, quelle que soit la loi reliant l'indice à la densité, sensiblement proportionnelle à la concentration C.*

Cette loi, actuellement exacte aux erreurs d'expérience

près, approchée sans doute lorsque nos moyens d'action seront plus délicats, paraît d'ailleurs s'étendre, d'après les résultats de nombreux auteurs, jusqu'au corps solide ou liquide non dissous; mais, pour affirmer qu'il en est bien ainsi, de nouvelles expériences sur un même corps, à l'état solide ou liquide, puis dissous, seraient nécessaires.

J'ai proposé de donner à la constante $K = \frac{\Delta}{C}$ le nom de *constante optique* du corps dissous. Cette constante optique varie peu avec la température; elle a une valeur particulière pour chaque radiation déterminée. Ce que l'on peut alors dire avec quelque certitude, c'est que, si la constante optique du corps dissous est en général plus grande que celle du corps non dissous, cette différence a beaucoup moins d'influence sur le pouvoir dispersif du corps dissous lorsque la constante optique est définie par la loi de Lorentz.

D'ailleurs, un corps à l'état dissous paraît se comporter, au point de vue optique, comme un corps à l'état gazeux; il n'y a donc rien d'étonnant à ce que la loi des mélanges s'applique approximativement aux dissolutions.

J'ajouterai que toutes les particularités visibles avec la formule déduite de la théorie de Lorentz le sont également avec la formule déduite de l'hypothèse de Gladstone. Cependant si, au point de vue de la réfraction, les deux lois sont à peu près équivalentes, la loi de Lorentz paraît plus exacte que la loi de Gladstone, lorsqu'on tient compte de la dispersion, ainsi que je l'ai déjà signalé ci-dessus.

Enfin, j'ai montré pour les sels surtout, tant par mes résultats que par ceux obtenus avec des solutions très étendues, que *l'influence du corps dissous sur la marche des rayons lumineux est une propriété atomique additive; elle est indépendante de l'état d'ioni-*

sation du corps dissous; elle ne dépend pas non plus des hydrates qui ont pu se former en solution.

La même considération du peu d'influence de l'ionisation du corps dissous découle d'ailleurs de la considération des pouvoirs réfringents moléculaire et équivalent. On peut alors affirmer et étendre les lois d'additivité, d'après lesquelles *le pouvoir réfringent équivalent d'un composé salin est la somme de deux termes à peu près constants, l'un appartenant au radical acide ou à l'anion et l'autre au métal ou au cation.* Cependant ces lois ne sont pas rigoureuses et il est impossible de former des modules pour les différents ions.

Le pouvoir réfringent moléculaire varie grossièrement comme la racine carrée du poids moléculaire.

Dans la quatrième Partie, j'ai abordé l'étude délicate de la réfraction des solutions non aqueuses. Cette étude a montré que *la constante optique K du corps dissous dans l'eau diffère peu de la valeur obtenue lorsque le corps est en solution dans un autre solvant* : la valeur du coefficient K, dont la moyenne des valeurs donne la constante, varie avec la concentration aussi peu que pour les solutions aqueuses.

J'ai essayé de montrer que les exceptions que l'on peut rencontrer dans l'application de cette loi approchée peuvent s'expliquer souvent par une pureté insuffisante du solvant ou du corps dissous, ou par une combinaison chimique qui peut se faire au sein de la dissolution entre le corps dissous et le solvant ou enfin par toute autre action chimique. On peut donc étudier parfois ce qui se passe dans une solution sans l'altérer et dans les conditions mêmes où elle se trouve.

J'ai donné quelques applications pratiques de cette étude.

La loi de proportionnalité de Δ à C paraît encore vraie

si l'influence de la fonction chimique se fait sentir; celle-ci n'altère que la valeur de K .

Puisque l'ionisation agit très peu sur la réfraction du corps dissous, lorsqu'en dehors de toute impureté il n'y aura pas proportionnalité entre Δ et C , on pourra penser que l'anomalie optique est l'indice d'une modification chimique au sein de la dissolution.

L'étude de la dispersion des solutions m'a montré, dans la cinquième Partie, qu'en s'appuyant sur la théorie moderne de la constitution de la matière et en supposant que, pour les corps dissous à dispersion normale, les vibrations propres dans l'ultra-violet sont produites par des électrons, il était possible de donner :

1° Une formule de dispersion reliant la constante optique K du corps dissous à la longueur d'onde λ ; cette formule diffère des formules de dispersion adoptées par ce fait que la quantité $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ y remplace la quantité $n^2 - 1$;

2° Un calcul, analogue à celui de Drude, de la limite inférieure du nombre total d'électrons agissant, dans une molécule dissoute, sur la réfraction et la dispersion.

Cette limite inférieure est une propriété additive des groupes d'atomes ou atomes qui forment la molécule dissoute; elle est de l'ordre de grandeur de la valence de la molécule. Cette loi permet ainsi de concevoir les lois d'additivité applicables aux groupes d'atomes et non nécessairement aux atomes, suivant leur liaison et la nature des fonctions liées; elle donne, comme l'a déjà indiqué Drude, une idée nouvelle de la valence. Elle est à la base de ce qu'on peut appeler la *chimie des électrons*.

Mon désir était d'exposer l'état actuel de l'Optique des solutions. Je ne me dissimule pas que mon travail est encore bien imparfait, mais je crois avoir montré l'utilité des résultats accumulés et groupés dans mon Mémoire. J'ai

l'espoir que ces résultats pourront être utiles aux chercheurs et servir, en particulier, à éprouver la valeur des théories.

Vu et approuvé :

Paris, le 20 février 1907.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 20 février 1907.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.



BIBLIOGRAPHIE.

Abréviations.

- C. R.* — Comptes rendus de l'Académie des Sciences.
J. Ph. — Journal de Physique pure et appliquée.
J. Ch. ph. — Journal de Chimie physique.
Ann. Ch. Ph. — Annales de Chimie et de Physique.
Ann. E. N. S. — Annales de l'École Normale supérieure.
Ann. Obs. — Annales de l'Observatoire de Paris.
Bull. Soc. Ph. — Bulletin de la Société de Physique.
Bull. Soc. chim. — Bulletin de la Société chimique.
Bull. Ac. Sc. Belgique. — Bulletin de l'Académie royale de Belgique.
Phil. Trans. — Philosophical Transactions of the Royal Society of London.
Phil. Mag. — Philosophical Magazine and Journal of Science.
Proc. Roy. Soc. — Proceedings of the Royal Society of London.
British Ass. Rep. — British Association Repertorium.
J. ch. Soc. — Journal of the chemical Society.
Ch. News. — Chemical News.
Ph. Rev. — Physical Review.
Amer. ch. J. — American chemical Journal.
Chem. Ber. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Wien Ber. — Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu Wien.
Ph. Z. — Physikalische Zeitschrift.
Z. f. ph. Ch. — Zeitschrift für physikalische Chemie.
Z. f. anorg. Ch. — Zeitschrift für anorganische Chemie.
J. f. prakt. Ch. — Journal für praktische Chemie.
Z. f. Inst. — Zeitschrift für Instrumentenkunde.
Pogg. Ann. — Annalen der Physik Poggendorff.
Wied. Ann. — Annalen der Physik Wiedemann.
Drude Ann. — Annalen der Physik Drude.
Beibl. — Beiblätter zu den Annalen der Physik.
Arc. néerl. — Archives néerlandaises.
Rec. Tr. Pays-Bas. — Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas.
Gazz. — Gazzetta chimica italiana.
Nuo. Cim. — Nuovo Cimento.

Mémoires.

1. ABBE. — Nouvel appareil pour la mesure des indices. *Iéna*, 1874 (*Pogg. Ann.*, 3^e série, t. XIV, 1871, p. 258).
2. ABEGG. — Sur une théorie de la valence (*Z. f. anorg. Ch.*, t. XXXIX, 1904, p. 330).
3. ANDREWS (N. LANCELOT) et ENDE (CARL). — Étude des propriétés physiques des solutions de LiCl dans l'alcool amylique (*Z. f. ph. Ch.*, t. XVII, 1895, p. 141).
4. BARBIER (PH.) et ROUX (L.). — Recherches sur la dispersion des solutions aqueuses (*C. R.*, t. CX, 1890, p. 457).
5. — Sur les accroissements moléculaires de dispersion des solutions salines (*C. R.*, t. CX, 1890, p. 527).
6. — Sur la dispersion dans les composés organiques (alcools de la série grasse) (*C. R.*, t. CX, 1890, p. 1071).
7. — Recherches sur la dispersion dans les composés organiques (éthers-oxydes) (*C. R.*, t. CXI, 1890, p. 180).
8. — Recherches sur la dispersion dans les composés organiques (acides gras) (*C. R.*, t. CXI, 1890, p. 235).
9. BARY (P.). — Sur les indices de réfraction des solutions salines (*C. R.*, t. CXIV, 1892, p. 827).
10. — Sur la composition des solutions aqueuses de sels, d'après les indices de réfraction (*C. R.*, t. CXVIII, 1894, p. 71).
11. BAÜER (ED.). — Contribution à l'étude physico-chimique des pseudo-acides (*Thèse*, Nancy, 1904).
12. BAÜER et MULLER. — Étude optique de la fonction isonitrosée. Influence des radicaux négatifs (*J. Ch. ph.*, t. I, n° 3, 1903, p. 190).
13. — Sur une méthode optique différentielle de diagnose des pseudo-acides (*J. Ch. ph.*, t. I, n° 3, 1903, p. 203).
14. BEDSON et WILLIAMS (CARLETON). — Réfraction spécifique de corps solides dissous (*Chem. Ber.*, t. XIV, 1881, p. 2549).
15. BEER (A.) et P. KREMERS. — Sur les indices de réfraction de solutions de sels dans l'eau (*Pogg. Ann.*, t. CI, 1857, p. 133).
16. BENDER (G.). — Indices de réfraction des solutions normales de sels (*Wied. Ann.*, t. XXXIX, 1890, p. 89).
17. BERGHOFF. — Détermination des indices de réfraction des solutions de S et Ph dans CS₂, d'après la méthode du prisme et de l'échelle (*Z. f. ph. Ch.*, t. XV, 1894, p. 422).

18. BERTHELOT (M.). — Pouvoirs réfringents spécifiques (*Ann. Ch. Ph.*, 3^e série, t. XLVIII, 1856, p. 343).
19. BIOT et ARAGO. — Mémoires de l'Institut, 1806.
20. BORDIER (H.). — Variation de l'indice de réfraction d'un électrolyte soumis à l'action du courant (*C. R.*, t. CXXXVIII, 1904, p. 194).
21. BORGESIUŠ (A.-H.). — Description d'un réfractomètre interférentiel. Réfraction et dispersion moléculaire de divers sels en solution (*Wied. Ann.*, t. LIV, 1895, p. 221).
22. BORNER. — *Inaug. Diss.*, Marburg, 1869. — *Lehrbuch der experimental Physik*, von WULLNER, t. II, 1875, p. 155.
23. BOUTY (E.). — Application de l'électromètre à l'étude des équilibres chimiques (*J. Phys.*, 2^e série, t. VII, 1888, p. 370).
24. BRÜMER (G.-J.-W.). — Indices de réfraction de solutions de CaCl_2 (*Arc. néerl.*, 2^e série, t. V, 1903, p. 202; Livre jubilaire dédié à Lorentz, La Haye, 1890, p. 202).
25. BRÜHL. — Divers Mémoires sur la réfraction et la dispersion des composés organiques (*Z. f. ph. Ch.*, t. XVI, 1895, p. 214, 522; t. XXI, 1896, p. 387; t. XXII, 1897, p. 388, 409; t. XXXIV, 1900, p. 42. — *J. f. prakt. Ch.*, t. XLIX, 1894, p. 201; t. L, 1894, p. 119. — *Chem. Ber.*, t. XXVII, 1894, p. 1064; t. XXXVI, 1903, p. 3641).
26. BUCHKREMER. — Indices de divers mélanges et dissolutions (*Z. f. ph. Ch.*, t. VI, 1890, p. 161).
27. BUSSY et BUIGNET. — Indices de solutions de CAzH (*Ann. Ch. Ph.*, 4^e série, t. III, 1864, p. 240).
28. CARVALLO. — Sur les théories et formules de dispersion (*Congrès de Physique*, t. II, 1900, p. 175).
29. CHARPY. — Recherches sur les solutions salines (*Thèse*, Paris, 1892).
30. CHÉNEVEAU (C.). — Sur l'indice de réfraction des solutions (*C. R.*, t. CXXXVIII, 1904, p. 1483).
31. — Sur les pouvoirs réfringents des corps dissous. Lois approchées (*C. R.*, t. CXXXVIII, 1904, p. 1578).
32. — Sur l'indice de réfraction des solutions (*C. R.*, t. CXXXIX, 1904, p. 361).
33. — Sur l'indice de réfraction des corps dissous dans d'autres dissolvants que l'eau (*C. R.*, t. CXLII, 1906, p. 1520).
34. — Sur le spectroréfractomètre à liquides de M. Ch. Féry (*J. Ph.*, 4^e série, t. V, 1906, p. 649. — *Bull. Soc. Ph.*, 2^e fasc., 1906, p. 145).

35. CHÉNEVEAU (C.). — Sur la valence de la molécule saline dissoute, déduite des propriétés dispersives de la solution et de la théorie des électrons (*C. R.*, t. CXLIV, 1907).
36. CHRISTIANSEN. — Sur les indices des solutions de permanganate de potassium (*Wied. Ann.*, t. XIX, 1883, p. 263).
37. CHWOLSON. — Traité de Physique, t. III, 1906, p. 240.
38. CONRADY. — Valeur des réfractions atomiques pour la lumière du sodium (*Z. f. ph. Ch.*, t. IV, 1889, p. 210).
39. CONROY (Sir J.). — Sur les indices de réfraction et les densités des solutions N et $\frac{1}{2}$ N de HCl et de chlorures alcalins (*Proc. Roy. Soc.*), t. LXIV, 1899, p. 308.
40. CURIE (P.) et C. CHÉNEVEAU. — Sur un appareil pour la détermination des coefficients d'aimantation spécifique des corps faiblement magnétiques et diamagnétiques (*J. Ph.*, 4^e série, t. II, 1903, p. 796).
41. DAMIEN (B.-G.). — Recherches sur le pouvoir réfringent des liquides (*Thèse*, Paris, 18 mai 1881; — *Ann. E. N. S.*, 2^e série, t. X, p. 233).
42. DELFFS. — *Pogg. Ann.*, t. LXXXI, 1850, p. 470.
43. DE MUYNCK. — Sur les indices de réfraction des solutions aqueuses de sels de Cd (*Wied. Ann.*, t. LIII, 1894, p. 559).
44. DIJKEN (D.). — Réfraction moléculaire et dispersive des solutions salines extrêmement étendues, au point de vue de la dissociation (*Z. f. ph. Ch.*, t. XXIV, 1897, p. 81).
45. DINKLAUSER (J.). — Pouvoirs réfringents des sels en solution aqueuse (*Wien. Ber.*, 11 mai 1905).
46. DITTE. — Combinaison du chlorure mercurique avec l'acide chlorhydrique (*C. R.*, t. XCII, 1882, p. 353).
47. DOUMER (E.). — Sur les pouvoirs réfringents des sels simples en dissolution (*C. R.*, t. CX, 1890, p. 40).
48. — Sur les pouvoirs réfringents des sels doubles en dissolution (*C. R.*, t. CX, 1890, p. 139).
49. — Sur les pouvoirs réfringents moléculaires des sels en dissolution (*C. R.*, t. CX, 1890, p. 957).
50. — Recherches sur les pouvoirs réfringents moléculaires d'un certain nombre de sels (*Thèse*, Paris, 9 déc. 1892).
51. DRUDE (P.). — Sur les indices des mélanges d'acétone et d'eau (*Z. f. ph. Ch.*, t. XXIII, 1897, p. 313).
52. — Propriétés optiques et théorie des électrons (*Drude Ann.*, t. XIV, 1904, p. 8, 677).
53. — *Lehrbüch der Optik*, 1900, p. 360.

54. DUFET. — Loi de Gladstone et variation de l'indice moléculaire (*J. Ph.*, t. IV, 1885, p. 2, 104).
55. — Recueil de données numériques sur l'Optique (Paris, 1898).
56. EDWARDS. — Relation entre n et d (*Amer. ch. J.*, t. XVI, 1895, p. 625. — *Beibl.*, 1896, p. 364).
57. EYKMAN. — Relation entre n et d (*Rec. Tr. Pays-Bas*, t. XII, 1893, p. 157, 186, 278; t. XIII, 1894, p. 13; t. XIV, 1895, p. 185; t. XV, 1896, p. 52. — *Beibl.*, 1897, p. 27).
58. FAUCON. — Indices de réfraction de quelques solutions salines équimoléculaires (*Thèse Ecole sup. de Pharm.*, Montpellier, 1904).
59. FÉRY (C.). — Sur un nouveau réfractomètre (*C. R.*, t. CXIII, 1891, p. 1028).
60. — Application de l'autocollimation à la mesure des indices de réfraction (*C. R.*, t. CXV, 1892, p. 1309).
61. — Réfractomètre à cuve chauffable (*C. R.*, t. CXIX, 1894, p. 332).
62. — Sur l'étude des réactions chimiques dans une masse liquide, par l'indice de réfraction (*C. R.*, t. CXV, 1892, p. 1309).
63. — Réfractomètre universel de précision pour les liquides (1 brochure, Pellin, constructeur, Paris, 1906).
64. FORCH (C.). — Indices de réfraction de quelques solutions dans CS² (*Drude Ann.*, t. VIII, 1900, p. 675).
65. FORTHOMME. — Nouveaux procédés pour mesurer les indices de réfraction des liquides. Application aux dissolutions salines (*Thèse*, Nancy, 1860. — *Ann. Ch. Ph.*, t. LX, p. 307).
66. FOURQUÉ. — Vérification de la loi $\frac{n^2 - 1}{d} = \text{const.}$ pour les dissolutions (*Ann. Obs.*, t. IX, 1868, p. 172).
67. GALE. — Sur la relation entre la densité et l'indice de réfraction de l'air (*Ph. Rev.*, t. XIV, 1902, p. 1).
68. GALITZINE (Prince) et WILIP. — L'indice critique (*Cong. de Phys.*, t. I, 1900, p. 668).
69. GLADSTONE (J.-H.) et DALE (T.-P.). — Recherches sur la réfraction, la dispersion et la variation de l'indice avec la température des liquides (*Phil. Trans.*, t. CXLVIII, 1858, p. 889; t. CLIII, 1863, p. 317. — *Proc. Roy. Soc.*, t. II, 1862-1863, p. 448. — *Brit. ass. Rep.*, t. XII, 1863).
70. GLADSTONE (J.-H.). — Énergie réfractive spécifique des élé-

- ments et de leurs composés (*J. ch. Soc.*, t. XVIII, 1870, p. 108).
71. GLADSTONE (J.-H.). — Recherches sur les équivalents de réfraction des éléments (*J. ch. Soc.*, t. XXIII, 1872, p. 101. — *Proc. Roy. Soc.*, t. XXXVI, 1868, p. 4, 311. — *Phil. Trans.*, t. CLX, 1870, p. 9).
72. — Réfraction et équivalents des éléments (*Proc. Roy. Soc.*, t. LX, 1897, p. 140).
73. GLADSTONE (J.-H.) et HIBBERT. — Sur la réfraction moléculaire des sels et des acides dissous : I^{re} Partie (*J. ch. Soc.*, t. LXVII, 1895, p. 831).
74. — Id. : II^e partie (*J. ch. Soc.*, t. LXXI, 1897, p. 822).
75. HAAGEN. — *Pogg. Ann.*, t. CXXXI, 1867, p. 117.
76. HALLER (A.) et MULLER (Th.). — Études réfractométriques relatives à la constitution d'un certain nombre de corps organiques (*C. R.*, t. CXXXVIII, 1899, p. 1370; t. CXXXIX, 1899, p. 1005; t. CXXXVIII, 1904, p. 440; t. CXXXIX, 1904, p. 1180).
77. HALLWACHS (W.). — Sur la réfraction des solutions (*Wied. Ann.*, t. XLVII, 1892, p. 380).
78. — Sur la réfraction et la densité des solutions étendues (*Wied. Ann.*, t. LIII, 1894, p. 1).
79. HELMHOLTZ. — Formules de dispersion (*Pogg. Ann.*, t. CLIV, 1875. — *J. Ph.*, t. IV, p. 216. — *Wied. Ann.*, t. XLVIII, 1893, p. 389).
80. HESS. — Sur la formule de Pulfrich relative aux mélanges de deux liquides (*Wien. Ber.*, t. CXIV, 1905, p. 1231).
81. — Id. (*Wien. Ber.*, 26 avril 1906).
82. HIBBERT. — Formule entre n et d (*Phil. Mag.*, t. V, p. 40, 268. — *Ch. News*, t. LXXII, 1895, p. 154).
83. HOËK et OUDEMANS. — *Pogg. Ann.*, t. CXII, 1864, p. 347.
84. HOFMANN. — *Pogg. Ann.*, t. CXXXIII, 1868, p. 575.
85. HOMFRAY (M^{lle} Ida-F.). — Réfraction moléculaire de quelques mélanges liquides à point d'ébullition constant (*J. ch. Soc.*, t. LXXXVII-LXXXVIII, n° 115, 1905, p. 1430).
86. — Réfraction moléculaire de la diméthylpyrone et de ses dérivés; tétravalence de l'oxygène (*J. ch. Soc.*, id., 1905).
87. JOHNST. — Mélanges d'aniline et d'alcool (*Wied. Ann.*, t. XX, n° 9, 1883, p. 56).
88. JONES (H.-C.) et GETMAN (F.-H.). — Existence d'hydrates

- dans les solutions aqueuses d'électrolytes concentrés (*Z. f. ph. Ch.*, t. XLIX, 1904, p. 385).
89. KANONNIKOFF. — *J. prakt. Ch.*, t. XXXI, 1885, p. 321; t. XXXII, 1885, p. 520.
90. KETTELER. — Sur la formule de dispersion (*Wied. Ann.*, t. XII, 1881, p. 481. — *Theoret. Optik*, p. 559, Braunschweig, 1885. — *Wied. Ann.*, t. XXX, 1887, p. 299).
91. — Constance du pouvoir réfringent (*Wied. Ann.*, t. XXX, 1887, p. 285).
92. — Étude expérimentale du pouvoir réfringent des liquides entre des températures très écartées (*Wied. Ann.*, t. XXXIII, 1888, p. 353; t. XXXV, 1888, p. 662).
93. KOWALSKI (J. DE) et MODZELEWSKI (J. DE). — Sur les indices de réfraction des mélanges de liquides (*C. R.*, t. CXXXII, 1901, p. 33).
94. LANDOLT. — Formule des mélanges et indices des mélanges (*Pogg. Ann.*, t. CXVII, 1862, p. 353; t. CXXII, 1864, p. 545; t. CXXXIII, 1864, 595).
95. LANDOLT et BÖRNSTEIN. — *Physikalische-chemische Tabellen*. Springer, Berlin, 1906.
96. LANGEVIN (P.). — Cours du Collège de France, sur la théorie des électrons, 1905 (*non publié*).
97. LAPLACE. — Formule $\frac{n^2-1}{d} = \text{const.}$ (*Traité de Mécanique céleste*, t. IV, liv. X, p. 232).
98. LE BLANC. — Étude d'Optique chimique dans ses rapports avec la théorie de la dissociation (*Z. f. ph. Ch.*, t. IV, 1889, p. 553).
99. LE BLANC et ROHLAND. — Sur l'influence de la dissociation électrolytique, de l'état d'agrégation ou du dissolvant sur le pouvoir réfringent de quelques corps (*Z. f. ph. Ch.*, t. XIX, 1896, p. 261).
100. LEDUC (A.). — Sur la conservation de l'énergie réfractive dans les mélanges d'alcool et d'eau (*C. R.*, t. CXXXIV, 1902, p. 645).
101. LORENZ. — Constante de réfraction (*Pogg. Ann.*, t. CXVIII, 1863, p. 111. — *Wied. Ann.*, t. XI, 1880, p. 70. — *Œuvres scientifiques*, revues et annotées par E. Valentiner, t. I, fasc. 2, 1898, p. 211 et 299).
102. LORENTZ. — Constante de réfraction déduite de la théorie électromagnétique de la lumière (*Wied. Ann.*, t. IX, 1880, p. 641).

103. LORENTZ. — Sur la théorie des électrons (*Mémoires publiés par la Société française de Physique*, rassemblés par MM. Abraham et Langevin, fasc. 1, 1905, p. 430).
104. MAGRI. — Relations entre l'indice de réfraction et la densité de l'air (*Ph. Z.*, t. VI, 1905, p. 629. — *Nuov. Cim.*, t. VII, n° 5, 1904, p. 81).
105. MARIE (C.) et MARQUIS (R.). — Propriétés de la solution de SO^3Na^2 (*C. R.*, t. CXXXVI, 1903, p. 684).
106. MOUREU (C.). — Réfraction moléculaire des composés à fonction acétylénique (*Ann. Ch. Ph.*, 8^e série, t. VII, 1906).
107. MULLER (P.-Th.). — Méthode optique différentielle et applications (*Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, 1902, p. 1018).
108. NASINI et COSTA. — Sur la réfraction et la dissociation du soufre dans ses composés. (*Z. f. ph. Ch.*, [ref.], t. IX, 1892, p. 638).
109. PASCHEN. — Expériences sur la dispersion (*Wied. Ann.*, t. LIII, 1894, p. 812).
110. PICHOT. — *C. R.*, t. XLVIII, 1859.
111. POPE (J.-W.). — Constantes de réfraction des sels cristallisés (*J. ch. Soc.*, t. LXIX, 1896, p. 1530).
112. PULFRICH (C.). — Nouveau réfractomètre à réflexion totale (*Wied. Ann.*, t. XXX, 1887, p. 193, 317 et 487. — *J. Ph.*, 2^e série, t. II, 1887, p. 343. — *Z. f. Inst.*, t. VIII, 1888, p. 47).
113. — Sur les propriétés réfractives des mélanges de liquides (*Z. f. ph. Ch.*, t. IV, 1889, p. 561).
114. — Réfractomètre universel (*J. Ph.*, 3^e série, t. V, 1896, p. 73. — Catalogue de C. Zeiss, Iéna, 1893. — *Z. f. Inst.*, t. XVIII, 1898, p. 107).
115. RUBENS (H.). — Sur la formule de dispersion de Ketteler-Helmholtz (*Wied. Ann.*, t. LIV, 1895, p. 476).
116. — Mesures de dispersion (*Wied. Ann.*, t. XLV, 1892, p. 238; t. LI, 1894, p. 381; t. LIII, 1894, p. 267).
117. RUBENS (H.) et NICHOLS (E.-F.). — Dispersion du quartz (*Wied. Ann.*, t. LX, 1897, p. 418).
118. RUDOLPHI (M.). — Réfraction moléculaire de l'hydrate de chloral dans différents dissolvants (*Z. f. ph. Ch.*, t. XXXVII, 1901, p. 426).
119. RÜHLMANN. — *Pogg. Ann.*, t. CXXXII, 1867, p. 1 et 177.
120. SAGNAC (G.). — Sur la théorie des diélectriques et la formule de Clausius (*J. Ph.*, 4^e série, t. VI, 1907, p. 273).
121. SCHRAUF. — *Pogg. Ann.*, t. CXIX, 1863, p. 461 et 553;

- t. CXXVI, 1865, p. 177; t. CXXVII, 1866, p. 175 et 344.
122. SCHÜTT. — Sur la réfraction moléculaire des composés chimiques en dissolution. I^{re} Partie : NaCl (*Z. f. ph. Ch.*, t. V, 1890, p. 349).
123. — II^e Partie : Bromure d'éthylène et alcool propylique (*Z. f. ph. Ch.*, t. IX, 1892, p. 351).
124. SEGUIN. — Expériences sur les indices de réfraction des dissolutions (*Thèse*, Paris, 17 mai 1852).
125. SIERTSEMA. — Indices de solutions de NaCl (*Inaug. Diss.*, Groningue, 1890. — *Beibl.*, t. XIV, 1890, p. 801).
126. SIMON (H.). — Rapport $\frac{e}{m}$ (*Wied. Ann.*, t. LIII, 1894, p. 556).
127. TUTTON. — Étude des pouvoirs réfringents des séléniates normaux de K, Rb, Cs, à l'état cristallisé et à l'état dissous (*J. ch. Soc.*, t. LXXI, 1897, p. 236 et 911).
128. VAN AUBEL. — Sur les indices de réfraction de mélanges d'aldéhyde et d'acétone avec l'eau (*J. Ph.*, 3^e série, t. IV, 1895, p. 480).
129. — Sur les indices de réfraction des mélanges de liquides (*C. R.*, t. CXXXIV, 1902, p. 986).
130. — Sur l'indice de réfraction des solutions (*C. R.*, t. CXXXIX, 1904, p. 126).
131. VAN DER WILLIGEN. — Réfraction et dispersion de diverses solutions (*Archives du Musée Teyler*, t. II, 1867; I, t. III, 1868; I, t. III, 1869; I, 1868, p. 74; II, 1869, p. 199, 222, 238; III, 1874, p. 15).
132. VELEY (V.-H.) et MANLEY (J.-J.). — Quelques propriétés physiques des solutions de AzO^3H (*Proc. Roy. Soc.*, t. LXIX, 1901, p. 86).
133. — Recherches sur l'indice de réfraction de SO^4H^2 à diverses concentrations (*Proc. Roy. Soc.*, t. LXXVI, 1905, p. 469).
134. VERSCHAFFELT. — Indices de réfraction de mélanges d'eau, d'alcools et d'acides gras (*Bull. Ac. Sc. Belgique*, t. XXVII, 3, 1904, p. 69).
135. — Application du réfractomètre à l'étude des réactions chimiques (*Ibid.*, 1904, p. 49).
136. WALLOT (J.). — Emploi du compensateur en coin d'Arago pour la mesure des indices de réfraction des liquides (*Drude Ann.*, t. XI, 1903, p. 355).
137. — Variation de l'indice des solutions salines avec la concentration (*Drude Ann.*, t. XI, 1903, p. 593).

138. VALLOT (J.). — Forme donnée par Beer et Landolt au pouvoir réfringent spécifique (*Drude Ann.*, t. XI, 1903, p. 605).
139. WALTER (B.). — Sur les indices de réfraction des dissolutions salines très étendues des sels de même concentration moléculaire (*Wied. Ann.*, t. XXXVIII, 1889, p. 107).
140. — Sur les indices de réfraction des solutions salines (*C. R.*, t. CX, 1890, p. 708).
141. WEGNER. — Indices des solutions de sels haloïdes (*Inaug. Diss.*, Berlin, 1889. — *Beibl.*, t. XIV, 1890, p. 586).
142. WINKELMANN. — Optik : 1^{re} édition, article de Pülfrich. 2^e édition, article de Martens, 1906, p. 650).
143. WULLNER. — Indices de l'eau, glycérine, alcool, CS₂; mélanges de ces liquides; solutions de Zn Cl₂ (*Pogg. Ann.*, t. CXXXIII, 1868, p. 1).
144. ZECCHINI (F.). — Relation entre n et d (*Gazz.*, t. XXV, 1895, p. 269).
145. — Relation entre la dissociation électrolytique et le pouvoir réfringent (*Gazz.*, t. XXXV, 1905, p. 65).
146. ZOPPELLARI. — Relation entre la dissociation électrolytique et le pouvoir réfringent; non-électrolytes en solution (*Gazz.*, t. XXXV, 1905, p. 355).
-

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages
INTRODUCTION	1
 PREMIÈRE PARTIE. — Méthodes et appareils de mesure	10
CHAPITRE I. — Appareils de mesure de la réfraction et de la dispersion	10
CHAPITRE II. — Mesure des densités. Titrage des solutions....	43
 DEUXIÈME PARTIE. — Étude de la réfraction des solutions et des corps dissous	49
CHAPITRE I. — Lois générales exprimant la relation entre l'indice de réfraction d'un corps et sa densité.....	49
CHAPITRE II. — Calcul de l'influence optique ou de l'indice d'un corps dissous	62
CHAPITRE III. — Résultats expérimentaux dans le cas des dissolutions aqueuses.....	67
 TROISIÈME PARTIE. — Lois déduites de l'étude de la réfraction des solutions	83
CHAPITRE I. — Relations entre la concentration et l'indice	83
CHAPITRE II. — Pouvoir réfringent moléculaire et pouvoir réfringent équivalent.....	106
 QUATRIÈME PARTIE. — Étude de la réfraction des solutions non uniquement aqueuses	114
CHAPITRE I. — Solutions non uniquement aqueuses.....	114
CHAPITRE II. — Applications	132
 CINQUIÈME PARTIE. — Étude de la dispersion des dissolutions et des corps dissous	139
CHAPITRE I. — Résultats expérimentaux des mesures de dispersion pour quelques dissolutions salines	139

	Pages.
CHAPITRE II. — Relations entre l'indice d'un corps et la longueur d'onde. Formules d'Helmholtz et de Ketteler établies dans la théorie des électrons	144
CHAPITRE III. — Relation entre l'indice du corps dissous ou sa constante optique et la longueur d'onde	157
CHAPITRE IV. — Résultats expérimentaux pour le calcul de la limite inférieure du nombre d'électrons agissant sur la réfraction et la dispersion du corps dissous. Liaison entre cette limite et la valence	163
CONCLUSIONS	172
BIBLIOGRAPHIE	179

SECONDE THÈSE.

— o o o —

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Pouvoirs réfringents des composés organiques.

Vu et approuvé :

Paris, le 20 février 1907.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 20 février 1907.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

PARIS. -- IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS.

39807 Quai des Grands-Augustins, 55.
